

Entwicklung thermochromer Absorberbeschichtungen und -konzepte für den Einsatz in Solarkollektoren

Von der Fakultät für Mathematik und Physik
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation von

M. Sc. Arne Dittrich

Erscheinungsjahr 2021

Referent: Prof. Dr. Jan Schmidt

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Stephan Kabelac

Korreferent: Prof. Dr. Günter Bräuer

Tag der Disputation: 18.02.2021

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung eines Überhitzungsschutzes für Solarkollektoren auf der Basis thermochromer Absorberbeschichtungen. Neben der Suche nach geeigneten thermochromen Materialien werden zwei verschiedene thermochrome Absorberkonzepte vorgestellt und deren Potential für die Anwendung als Überhitzungsschutz umfassend untersucht.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird das sogenannte „Lambda/4-Konzept“ vorgestellt und die Funktionsweise anhand einer dünnen optisch schaltenden VO_x -Schicht gezeigt, die sich auf einer infrarot-transparenten Zwischenschicht aus Si bzw. Ge befindet. Mit diesem Konzept wird anhand von temperaturabhängigen Reflexionsmessungen im Spektralbereich zwischen 2500 nm und 17000 nm insgesamt eine Erhöhung der Emissivität von $\varepsilon(25^\circ\text{C}) = 10.2\%$ auf $\varepsilon(150^\circ\text{C}) = 54.1\%$ gemessen, sodass eine Änderung von $\Delta\varepsilon = 43.9\%$ erreicht wird.

Bei der Suche nach neuen geeigneten thermochromen Materialien werden die Halbleiter FeSi_x und FeS_x untersucht. Hierbei wird eine umfassende Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften der Materialien durchgeführt, um eine potentielle Eignung als neue thermochrome Absorberschicht festzustellen. Zur Untersuchung der Schichtmorphologie werden Messungen mit dem Röntgendiffraktometer und Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften werden Reflexions- und Transmissionsmessungen und zur Ermittlung der elektrischen Eigenschaften werden Leitfähigkeitsmessungen im Temperaturbereich zwischen 80 K und 500 K durchgeführt. Hierbei erweisen sich die amorphen FeS_x -Halbleiterschichten als am besten geeignet.

In einem nächsten Schritt wird mit Hilfe einer optischen Reflexionssimulation ein Mehrschichtsystem auf einem Al-Substrat simuliert, welches aus einer amorphen FeS_x -Absorberschicht und drei verschiedenen Antireflexbeschichtungen besteht. Die optische Charakterisierung der hergestellten FeS_x -Absorber erfolgt mit Hilfe von Reflexionsmessungen im Temperaturbereich zwischen 25°C und 200°C in einem Spektralbereich von 250 nm - 17000 nm. Es können überdurchschnittlich hohe solare Absorptionsgrade von bis zu $\alpha(25^\circ\text{C}) = 97.7\%$ gemessen und gleichzeitig eine reversible Änderung der Emissivität im thermischen Infrarotbereich von $\varepsilon(25^\circ\text{C}) = 33.1\%$ auf $\varepsilon(200^\circ\text{C}) = 55.7\%$ erreicht werden. Die Wirkung des Überhitzungsschutzes kann durch eine vergleichende Simulationsstudie mit am Markt verfügbaren Standard- bzw. thermochromen Kollektoren in Gestalt von Kollektormodellierungen und Systemsimulationen gezeigt werden. Hierbei kann ohne wesentliche Verluste im Wirkungsgrad eine Reduktion der Stagnationstemperatur um 32.8°C gegenüber einem Standardabsorber mit $\vartheta_{\text{Stag}} = 190^\circ\text{C}$ ermittelt werden. Durch Systemsimulationen eines Einfamilienhauses mit solarer Raumheizungsunterstützung und Trinkwarmwasserbereitung kann beim FeS_x -Absorber bzw. bei einem industriell hergestellten Absorber auf VO_x -Basis eine Reduktion der jährlichen Stagnationshäufigkeit gegenüber einem Standardabsorber um 68% bzw. um 76% festgestellt werden.

Stichwörter: Thermochromer Solarabsorber, Solarkollektor, Eisendisilicid, Eisensulfid, Eisendisulfid, Vanadiumdioxid

Abstract

This thesis deals with the development of an overheating protection for solar thermal collectors based on thermochromic absorber coatings. Besides the search for suitable thermochromic materials, two different thermochromic absorber concepts are presented and their potential for use as overheating protection is comprehensively investigated.

In the first part of this thesis the so-called „Lambda/4 concept“ is presented and its functionality is demonstrated by using a thin, optically switching VO_x layer, which is located on an infrared-transparent intermediate layer of Si or Ge. Using this concept, temperature-dependent reflection measurements in the spectral range between 2500 nm and 17000 nm show an overall increase in emissivity from $\varepsilon(25^\circ\text{C}) = 10.2\%$ to $\varepsilon(150^\circ\text{C}) = 54.1\%$, resulting in a change of $\Delta\varepsilon = 43.9\%$.

In the search for new suitable thermochromic materials, the semiconductors FeSi_x and FeS_x are investigated. A comprehensive characterization of the physical properties of the materials is performed to determine their potential as thermochromic absorber coating. Measurements with the X-ray diffractometer and images with the scanning electron microscope are performed to investigate the layer morphology. Reflection and transmission measurements are performed to determine the optical properties. To investigate the electrical properties, conductivity measurements are carried out in the temperature range between 80 K and 500 K. Here, the amorphous FeS_x semiconductor layers prove to be most suitable.

In a next step, an optical reflection simulation is used to simulate a multilayer system on an Al substrate consisting of an amorphous FeS absorber layer and three different antireflection coatings. The optical characterization of the manufactured FeS_x absorbers is performed by reflection measurements in the temperature range between 25 °C and 200 °C in a spectral range from 250 nm - 17000 nm. Superior solar absorptions of up to $\alpha(25^\circ\text{C}) = 97.7\%$ are demonstrated and at the same time, a reversible change of emissivity in the thermal infrared range from $\varepsilon(25^\circ\text{C}) = 33.1\%$ to $\varepsilon(200^\circ\text{C}) = 55.7\%$ is achieved. The effect of the overheating protection is demonstrated by a comparative simulation study with standard and thermochromic collectors available on the market. By using collector modelling, a reduction of the stagnation temperature by 32.8 °C compared to a standard absorber with $\vartheta_{\text{Stag}} = 190^\circ\text{C}$ can be determined, without significant losses in efficiency. System simulations of a single-family house with a solar-assisted domestic hot water and space heating system show a reduction of the stagnation time per year of the FeS_x absorber and the industrially manufactured absorber by 68% and 76%, respectively, in relation to a standard absorber.

Keywords: Thermochromic solar absorber, solar collector, iron disilicide, iron sulfide, iron disulfide, vanadium dioxide

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Optische Funktionsweise eines hochselektiven und thermochromen Solarabsorbers	5
2.2. Optische Berechnungen zur IR-Reflektivität	12
2.3. Materialanforderungen für ein thermochromes Verhalten	15
2.4. Leitfähigkeit kristalliner und amorpher Halbleiter	18
3. Präparations- und Charakterisierungsmethoden	27
3.1. Beschichtungs- und Nachbehandlungsprozesse	27
3.1.1. Beschichtungsanlage Magnetron-Sputtern	27
3.1.2. PECVD-Beschichtungsanlage	31
3.1.3. Vakuum-Aufdampfanlage BAK 550	32
3.1.4. Ofenprozesse	32
3.1.5. Sulfurierungsprozess	33
3.2. Profilometrie	34
3.3. Rasterelektronenmikroskopie (REM)	35
3.3.1. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	37
3.4. Röntgendiffraktometrie (XRD)	38
3.5. Optische Messmethoden	41
3.5.1. Messungen mit dem Spektralphotometer	41
3.5.2. Messungen mit dem FTIR-Spektrometer	42
3.5.3. Temperaturabhängige Reflexionsmessungen	43
3.5.4. Spektroskopische Ellipsometrie	44
3.6. Temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeitsmessungen	46
4. Das Lambda/4-Konzept	49
4.1. Findung der optimalen Ofenparameter	54

4.2. Röntgenbeugungsanalyse	59
4.3. Temperaturabhängige Reflexionsmessungen	61
4.4. Diskussion der Ergebnisse	69
4.5. Zusammenfassung	72
5. Eignung von FeSi_x-Schichten	75
5.1. Literaturübersicht	75
5.2. Präparation	76
5.3. Phasenanalyse und Morphologieuntersuchung	77
5.4. Elektrische und optische Eigenschaften	81
5.5. Diskussion der Ergebnisse	87
5.6. Zusammenfassung	90
6. Potential von FeS_x-Schichten	93
6.1. Literaturübersicht	94
6.2. Vom FeS _{0,7} -Target gesputterte FeS _x -Schichten	95
6.2.1. Präparation	95
6.2.2. Phasenanalyse	98
6.2.3. Elektrische und optische Eigenschaften	101
6.3. Sulfurierte FeS _x -Schichten	107
6.3.1. Präparation	107
6.3.2. Phasenanalyse	109
6.3.3. Elektrische und optische Eigenschaften	113
6.4. Co-gesputterte FeS _x -Schichten	118
6.4.1. Präparation	118
6.4.2. Phasenanalyse	119
6.4.3. Elektrische und optische Eigenschaften	120
6.5. An Luft getemperte FeS _x -Schichten	122
6.5.1. Präparation	123
6.5.2. Morphologieuntersuchung	123
6.5.3. Elektrische und optische Eigenschaften	125
6.6. Diskussion der Ergebnisse	128
6.7. Zusammenfassung	134
7. Entwicklung von thermochromen FeS_x-basierten Solarabsorbern	137
7.1. Optimierung der Antireflexbeschichtung	137

7.2. Herstellung eines thermochromen FeS _x -Solarabsorbers	140
7.3. Optische Charakterisierung	142
7.4. Diskussion: FeS _x als thermochromer Solarabsorber	146
7.5. Zusammenfassung	149
8. Kollektormodellierungen und solarthermische Systemsimulationen	151
8.1. Kollektormodellierungen	151
8.2. Solarthermische Systemsimulationen	154
8.3. Vergleich mit einem industriell hergestellten VO _x -Absorber	158
8.4. Diskussion der Simulationsergebnisse	165
8.5. Zusammenfassung	168
9. Zusammenfassung	171
A. Anhang	ix
Literaturverzeichnis	xiii
Publikationsliste	xxv
Danksagung	xxviii
Lebenslauf	xxx

1. Einleitung

Ein elementarer Bestandteil der Energiewende ist die Dekarbonisierung der Wärmeerzeugung durch regenerative Energien. Dazu gehört die regenerative Wärmeerzeugung durch Solarkollektoren, die einen zentralen Baustein der solarthermischen Trinkwarmwasserbereitung und Raumheizungsunterstützung in Ein- oder auch Mehrfamilienhäusern bildet [1]. Solarabsorber haben dabei die Funktion, möglichst viel Sonnenstrahlung zu absorbieren, um die Energie der Strahlung in nutzbare Wärmeenergie umzuwandeln. Neben der hohen Absorption der Sonnenstrahlung von etwa 95% spielt ebenfalls der Verlust von Wärme durch die Emission von Wärmestrahlung eine zentrale Rolle, die bei einem selektiven Solarabsorber mit geringen 5% stark reduziert ist [2].

Die Erforschung hocheffizienter Absorberbeschichtungen für den Einsatz in Solarkollektoren ist bereits seit vielen Jahrzehnten ein Schwerpunkt in der Solarforschung. Dabei begann die moderne Entwicklung selektiver Absorberschichten bereits Mitte der 1950er Jahre [3] und mündete in den 1970er Jahren in einer starken Verbesserung der Effizienz und Lebensdauer von selektiven Solarabsorbern, was zu einer Vielzahl von verschiedenen Produkten auf dem Markt führte [4].

Durch die enorm hohe Effizienz der Solarkollektoren entstehen jedoch auch Probleme im Heizungssystem, die vor allem in den Sommermonaten auftreten. Bei hoher solarer Einstrahlung und hohen Umgebungstemperaturen ist das Angebot der solar gewonnenen Wärme oft viel größer als der Bedarf und die vorhandene Speicherkapazität in einem Gebäude. In dieser Situation, dem sogenannten Stagnationsfall, schaltet die Pumpe des Solarkreises ab und der Flachkollektor kann sich je nach Bauart bis zu 248 °C [5] aufheizen. Dies führt zu einem Verdampfen des Wärmeträgerfluids im Kollektor und damit zu einem Druckanstieg im gesamten Solarkeislauf. Durch die Ausbreitung des Dampfes im System können hohe thermische Belastungen an weiteren Solarkreiskomponenten (z.B. der Pumpe, der Isolierung, dem Membranausdehnungsgefäß oder auch den Ventilen) auftreten und diese beschädigen [6], [7]. Nur durch zusätzliche Schutzeinrichtungen, die oft mit einem Wartungsaufwand und

1. Einleitung

unerwünscht hohen spezifischen Systemkosten verbunden sind, lässt sich dieses Problem ohne Effizienzverlust bei einem üblichen Flachkollektor eindämmen.

Es gibt bereits eine Vielzahl technischer Lösungen zur Vermeidung bzw. zum kontrollierten Umgang mit der Stagnation von Solarkollektoren. Eine detaillierte und umfassende Übersicht über technische Stagnationslösungen ist in der Arbeit von E. Frank et al. [8] beschrieben. Ihnen zufolge können beispielsweise bei direkt durchströmten Flachkollektoren sogenannte Drain-Back-Systeme den Solarkollektor entleeren, sodass bei einer bevorstehenden Stagnation die Solarflüssigkeit aus dem Kollektor aufgefangen wird. Auch können aktive oder passive Kühlvorrichtungen im Solarkreis eingesetzt werden, die über einen Wärmetauscher die überschüssige Wärme entweder direkt über den Solarkreis an die Umwelt abführen oder indirekt durch zusätzlich am Absorber angebrachte Wärmerohre (engl.: Heat pipes). Der Nachteil all dieser Lösungen ist die zusätzliche Installation von Regel- und/oder Anlagentechnik, die mit höheren spezifischen Systemkosten verbunden ist oder auch eine zusätzliche Stromversorgung für Pumpen, Ventile, Controller oder Motoren in Anspruch nimmt [8].

Eine andere Möglichkeit, die Stagnation zu umgehen, basiert auf der Verwendung von Wärmerohren, die in Vakuumröhrenkollektoren zum Einsatz kommen. Hierbei findet die Wärmeübertragung durch das Verdampfen und Kondensieren einer Flüssigkeit in einem geschlossenen Rohr statt. Wird bei diesem Kreisprozess eine bestimmte Temperatur überschritten, so findet keine Kondensation mehr statt und die Wärmeübertragung wird unterbrochen. Die Wahl der Flüssigkeitsmenge im Rohr entscheidet dabei, ab welcher Temperatur der Kreisprozess zum Erliegen kommt [9].

In dieser Arbeit geht es um thermochrome Absorberschichtungen, die einen weiteren Lösungsansatz zur Vermeidung der Stagnation in einem direkt durchflossenen Flachkollektor bieten. Thermochrome Materialien haben die Eigenschaft, ihre Farbe bzw. ihre optischen Eigenschaften temperaturgesteuert zu verändern und sind somit geeignet, das solare Absorptions- oder Emissionsvermögen von Wärmestrahlung eines Solarabsorbers zu steuern. Eine thermochrome Substanz auf organischer Basis würde zwar eine geeignete optische Änderung im solaren Spektralbereich zeigen, jedoch hat diese oft Probleme bei der Langzeitstabilität [10]. Deshalb liegt der Fokus in dieser Arbeit auf der Entwicklung von thermochromen Absorberbeschichtungen mit anorganischen Materialien. Diese sind in der Lage, ihre infrarot-optischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Absorbertemperatur zu verändern und gleichzeitig

eine vergleichbar hohe solare Absorption wie ein Standardabsorber zu liefern. Thermochrome Absorberschichten ermöglichen eine temperaturabhängige Emission von Wärmestrahlung im infraroten Spektralbereich, sodass der Solarabsorber im Stagnationsfall deutlich mehr Wärme abstrahlen kann. Ein solcher Effekt bewirkt eine deutliche Reduktion der maximalen Temperaturbelastungen und führt zu einem Überhitzungsschutz in Solarkollektoren. Beispielsweise konnten Mercs et al. [11] einen Solarkollektor mit einer reduzierten Stagnationstemperatur von 154 °C entwickeln, der auf einer thermochromen Vanadiumdioxid (VO₂)-Absorberbeschichtung basiert, eine hohe solare Absorption von $\alpha = 94.5\%$ und eine temperaturabhängige Änderung der Emissivität von $\varepsilon(30\text{ °C}) = 6\%$ auf $\varepsilon(100\text{ °C}) = 42\%$ erreicht.

Ein Ziel dieser Arbeit besteht darin, mit Hilfe des sogenannten Lambda/4-Konzeptes, beschrieben in [12] und [13], die temperaturabhängige Änderung der Emissivität noch weiter zu verbessern. Hierbei wird die Herstellung einer dünnen thermochromen VO₂-haltigen Schicht durch die Oxidation einer V-Schicht mit Hilfe eines industrienahe und leicht reproduzierbaren Bandofenprozesses optimiert.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Suche nach neuen Materialien, die thermochrome Materialeigenschaften besitzen und die als Alternative für die bisher eingesetzte VO₂-Schicht in Frage kommen. Im Fokus steht hierbei die Materialklasse der Halbleiter, die aufgrund der Temperaturabhängigkeit ihrer elektrischen Leitfähigkeit besonders geeignet sind [14].

Die vorliegende Arbeit ist thematisch in verschiedene Kapitel aufgeteilt. Zunächst werden die physikalischen Prinzipien eines selektiven bzw. thermochromen Solarabsorbers in Kapitel 2 (theoretischen Grundlagen) näher erklärt. Im Anschluss werden die verschiedenen Präparations- und Charakterisierungsmethoden in Kapitel 3 vorgestellt. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich insgesamt in drei Themenschwerpunkte aufteilen: Im ersten Teil (Kapitel 4) wird das Lambda/4-Konzept erläutert und die Funktionsweise anhand der Materialien Ge bzw. Si in Kombination mit einer dünnen thermochrom schaltenden VO_x-Schicht demonstriert. Der zweite Teil (Kapitel 5 und 6) beschäftigt sich mit der materialphysikalischen Charakterisierung von FeSi_x- und FeS_x-Halbleiterschichten, die als Grundlage zur Bewertung der thermochromen Eigenschaften dient, sodass eine potentielle Eignung als thermochrome Absorberschicht festgestellt werden kann. Der dritte Teil (Kapitel 7 und 8) erstreckt sich von der Entwicklung eines optimalen thermochromen FeS_x-Absorberdesigns über die optische Charakterisierung der Absorber bis hin zu einer vergleichenden Simulationsstudie mit am Markt verfügbaren Standard- bzw.

1. Einleitung

thermochromen Solarkollektoren in Form von Kollektormodellierungen und Systemsimulationen, die den Wirkungsgrad, das solarthermische Leistungsvermögen und die thermische Stagnationsprävention abbilden. In Kapitel 9 sind abschließend die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst.

2. Theoretische Grundlagen

Im folgenden Kapitel geht es um das Verständnis vom Zusammenhang verschiedener physikalischer Messgrößen, die bei der Charakterisierung eines Solarabsorbers eine zentrale Rolle spielen. Hierbei soll zunächst ausgehend von der Physik eines hochselektiven Standard-Solarabsorbers das Funktionsprinzip eines infrarot schaltenden thermochromen Solarabsorbers erklärt werden. Zur Umsetzung des Funktionsprinzips ist es nötig zu wissen, welche physikalischen Materialeigenschaften, kombiniert mit einem geeigneten optischen Schichtaufbau, dieses gewünschte Verhalten beeinflussen können.

2.1. Optische Funktionsweise eines hochselektiven und thermochromen Solarabsorbers

Das Absorptionsvermögen von Sonnenlicht und das Emissionsvermögen von Wärmestrahlung gehört mit zu den wichtigsten Eigenschaften eines Solarabsorbers. Zur Beschreibung der Leistungsfähigkeit wird üblicherweise der solare Absorptionsgrad $\alpha(T)$ und der thermische Emissionsgrad $\varepsilon(T)$ verwendet, wobei T die absolute Temperatur in Kelvin ist. In den folgenden Abschnitten werden diese beiden strahlungsphysikalischen Größen näher erläutert.

Trifft ein Lichtstrahl einer definierten Wellenlänge λ aus einer bestimmten Raumrichtung, die durch den Polarwinkel β und den Azimutwinkel φ beschrieben wird, auf eine Materialoberfläche, so kann ein Teil des Strahls an der Oberfläche reflektiert werden. Der andere Teil dringt in das Material ein und kann absorbiert oder transmittiert werden. Allgemein lässt sich hieraus die gerichtete spektrale Absorption $A'_\lambda(\lambda, \beta, \varphi, T)$ für isotrope Materialien schreiben als [15]:

$$A'_\lambda(\lambda, \beta, \varphi, T) = 1 - \rho'_\lambda(\lambda, \beta, \varphi, T) - \tau'_\lambda(\lambda, \beta, \varphi, T), \quad (2.1)$$

2. Theoretische Grundlagen

wobei $\tau'_\lambda(\lambda, \beta, \varphi, T)$ die gerichtete spektrale Transmission, $\rho'_\lambda(\lambda, \beta, \varphi, T)$ die gerichtete spektrale Reflexion und der Parameter T die Temperatur des Materials beschreibt. Da für gewöhnlich eine experimentelle Bestimmung der Richtungs- und Wellenlängenverteilung von Strahlungsenergie sehr komplex und aufwendig ist, kann die Strahlung aller Wellenlängen und Richtungen des Halbraums in Form eines hemisphärischen Gesamt-Absorptionsgrades $\widehat{\alpha}(T)$ zusammengefasst werden. Dieser ist definiert als Quotient von absorbiertem zu eingestrahltener spektraler Bestrahlungsdichte $K_\lambda(\lambda, \beta, \varphi)$, welche die Verteilung des einfallenden Strahlungsflusses über einem bestrahlten Flächenelement in Abhängigkeit der Wellenlänge und Richtung im Halbraum beschreibt [15]:

$$\widehat{\alpha}(T) = \frac{\int_0^\infty \left[\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\beta=0}^{\pi/2} A'_\lambda(\lambda, \beta, \varphi, T) K_\lambda(\lambda, \beta, \varphi) \cos \beta \sin \beta d\beta d\varphi \right] d\lambda}{\int_0^\infty \left[\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\beta=0}^{\pi/2} K_\lambda(\lambda, \beta, \varphi) \cos \beta \sin \beta d\beta d\varphi \right] d\lambda}. \quad (2.2)$$

Durch Integration über alle Raumwinkel des Halbraums ergibt sich der hemisphärische Gesamt-Absorptionsgrad zu:

$$\widehat{\alpha}(T) = \frac{\int_0^\infty A_\lambda(\lambda, T) E_\lambda(\lambda) d\lambda}{\int_0^\infty E_\lambda(\lambda) d\lambda}. \quad (2.3)$$

Hierbei beschreibt $A_\lambda(\lambda, T)$ den hemisphärischen spektralen Absorptionsgrad und $E_\lambda(\lambda)$ die spektrale Bestrahlungsstärke, die die Verteilung der eingestrahltener Strahlungsenergie des gesamten Halbraums bezogen auf das Wellenlängenspektrum wiedergibt [15].

Für opake Materialien kann der hemisphärische spektrale Absorptionsgrad $A_\lambda(\lambda, T)$ durch $1 - \rho_\lambda(\lambda, T)$ ausgedrückt werden, wobei $\rho_\lambda(\lambda, T)$ den hemisphärischen spektralen Reflexionsgrad beschreibt. Nach der Norm ISO 9050:2003 [16] berechnet sich der solare Absorptionsgrad $\alpha(T)$ für technische Objekte, der sich auf das Absorptionsvermögen von Sonnenlicht bezieht, mit Hilfe der hemisphärisch spektralen Bestrahlungsstärke des Sonnenspektrums AM 1.5 G ($S_{AM\ 1.5}$) in Kombination mit der hemisphärisch spektralen Reflektivität $\rho_\lambda(\lambda, T)$, die bei nahezu senkrechter Einstrahlung

2.1. Optische Funktionsweise eines hochselektiven und thermochromen Solarabsorbers

und konstanter Temperatur T mit einem spektralen Photospektrometer gemessen werden kann. Die Integrationsgrenzen liegen hierbei in einem Wellenlängenbereich zwischen 300 nm und 2500 nm. Insgesamt ergibt sich der solare Absorptionsgrad $\alpha(T)$ aus dem Quotienten von absorbiertes zu eingestrahlt solarer Strahlungsleistung:

$$\alpha(T) = \frac{\int_{300 \text{ nm}}^{2500 \text{ nm}} (1 - \rho_{\lambda}(\lambda, T)) S_{\text{AM } 1.5}(\lambda) d\lambda}{\int_{300 \text{ nm}}^{2500 \text{ nm}} S_{\text{AM } 1.5}(\lambda) d\lambda}. \quad (2.4)$$

Zur Beschreibung der Emission von Wärmestrahlung eines realen Objektes wird als Bezugsgröße die Strahlungsemission eines idealen Schwarzen Körpers verwendet. Ein idealer Schwarzer Körper zeichnet sich dadurch aus, dass jegliche aus jedem Raumwinkel auf ihn treffende Strahlung komplett absorbiert wird. Da sich dieser in einem thermodynamischen Gleichgewicht befindet, strahlt ein Schwarzer Körper für jede Wellenlänge und jeden Raumwinkel genau so viel Energie aus, wie er absorbiert hat. Dabei kann dieser als ein diffuser Strahler angesehen werden [15].

Das Kirchhoffsche Strahlungsgesetz besagt, dass im thermischen Gleichgewicht ein beliebiges Objekt in jeden Raumwinkel und in jedem Wellenlängenintervall genau so viel thermische Strahlungsleistung emittiert, wie dieses Objekt von der Strahlung eines Schwarzen Körpers absorbiert hat [15].

Der hemisphärische Gesamt-Emissionsgrad einer Oberfläche, der oft auch nur als Emissionsgrad bezeichnet wird, berechnet sich aus dem Quotienten der gesamten von der Oberfläche eines Materials ausgehenden spezifischen Ausstrahlung und der spezifischen Ausstrahlung von einem schwarzen Körper, der die gleiche Temperatur T besitzt. Dieser materialspezifische Wert fasst somit die Strahlung aller Wellenlängen und Richtungen zusammen und berechnet sich aus [15]:

$$\widehat{\varepsilon}(T) = \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon_{\lambda}(\lambda, T) P_{\text{BB}}(\lambda, T) d\lambda}{\int_0^{\infty} P_{\text{BB}}(\lambda, T) d\lambda}. \quad (2.5)$$

Hierbei ist $\varepsilon_{\lambda}(\lambda, T)$ der hemisphärische spektrale Emissionsgrad, der die spektrale Energieverteilung widerspiegelt und sich durch Integration des gerichteten spek-

2. Theoretische Grundlagen

tralen Emissionsgrades über den gesamten Halbraum berechnen lässt. $P_{\text{BB}}(\lambda, T)$ beschreibt die spektrale spezifische Ausstrahlung des idealen Schwarzen Körpers. Dieser spiegelt die in den Halbraum emittierte Energie je Welleneinheit von λ bis $\lambda + \delta\lambda$ als Funktion der Wellenlänge λ und der Temperatur T wider [17]:

$$P_{\text{BB}}(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 [\exp(h\nu/k_{\text{B}}T) - 1]}, \quad (2.6)$$

wobei $\nu = c/\lambda$ die Frequenz, $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ Js die Planck-Konstante, $c = 3.0 \cdot 10^8$ m/s die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und $k_{\text{B}} = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K die Boltzmann-Konstante ist. In Abbildung 2.2a ist zusätzlich die Schwarzkörperstrahlung eines idealen Schwarzen Körpers für verschiedene Temperaturen abgebildet. Das Sonnenspektrum auf der Erde lässt sich näherungsweise durch die Schwarzkörperstrahlung bei einer Temperatur von etwa 5800 K beschreiben.

Nach dem Kirchhoffschen Strahlungsgesetz kann nun der hemisphärische spektrale Emissionsgrad durch die hemisphärische spektrale Absorption ausgedrückt werden. Diese kann wiederum nach Gleichung 2.1 für nicht transparente Materialien durch den hemisphärischen spektralen Reflexionsgrad ausgedrückt werden. Für technische Objekte beispielsweise im Bereich der Charakterisierung von Solarabsorbern wird nach der Norm ISO 22975-3:2014 [18] der Emissionsgrad in einem Wellenlängenbereich zwischen $2 \mu\text{m}$ und $50 \mu\text{m}$ berechnet. Die Messung des hemisphärischen spektralen Reflexionsgrades findet unter der Annahme des senkrechten Lichteinfalls und bei konstanter Temperatur T statt. Schließlich ergibt sich der Emissionsgrad zu:

$$\varepsilon(T) = \frac{\int_{2 \mu\text{m}}^{50 \mu\text{m}} (1 - \rho_{\lambda}(\lambda, T)) P_{\text{BB}}(\lambda, T) d\lambda}{\int_{2 \mu\text{m}}^{50 \mu\text{m}} P_{\text{BB}}(\lambda, T) d\lambda}. \quad (2.7)$$

Um die Bedeutung dieser Gleichungen bezüglich der Reflektivitätseigenschaften eines hochselektiven Solarabsorbers zu veranschaulichen, ist ein Beispiel für den spektralen Reflektivitätsverlauf eines idealen bzw. eines real gemessenen hochselektiven Solarabsorbers in Abbildung 2.1 dargestellt.

Ziel eines Solarabsorbers ist es, den solaren Energiegewinn zu maximieren. Dafür ist eine möglichst hohe solare Absorption α notwendig, die durch einen niedrigen Verlauf der Reflektivität im solaren Spektralbereich erreicht werden kann (vgl. Gl. 2.4).

2.1. Optische Funktionsweise eines hochselektiven und thermochromen Solarabsorbers

Umgekehrt verhält es sich bei der Reflektivität im infraroten Wellenlängenbereich. Hier ist eine hohe Reflektivität im Bereich der Schwarzkörperstrahlung wünschenswert, damit die Emissivität $\varepsilon(T)$ der thermischen Wärmestrahlung möglichst niedrig ist. Einen Solarabsorber mit einem solchen Reflexionsvermögen $\rho(\lambda)$ bezeichnet man als selektiv. Da sich der Wellenlängenbereich des Sonnenspektrums und der Schwarzkörperstrahlung für eine Temperatur $\vartheta \lesssim 200^\circ\text{C}$ kaum überschneiden, ist bei einem hoch selektiven Solarabsorber der Übergang von niedriger zu hoher Reflektivität

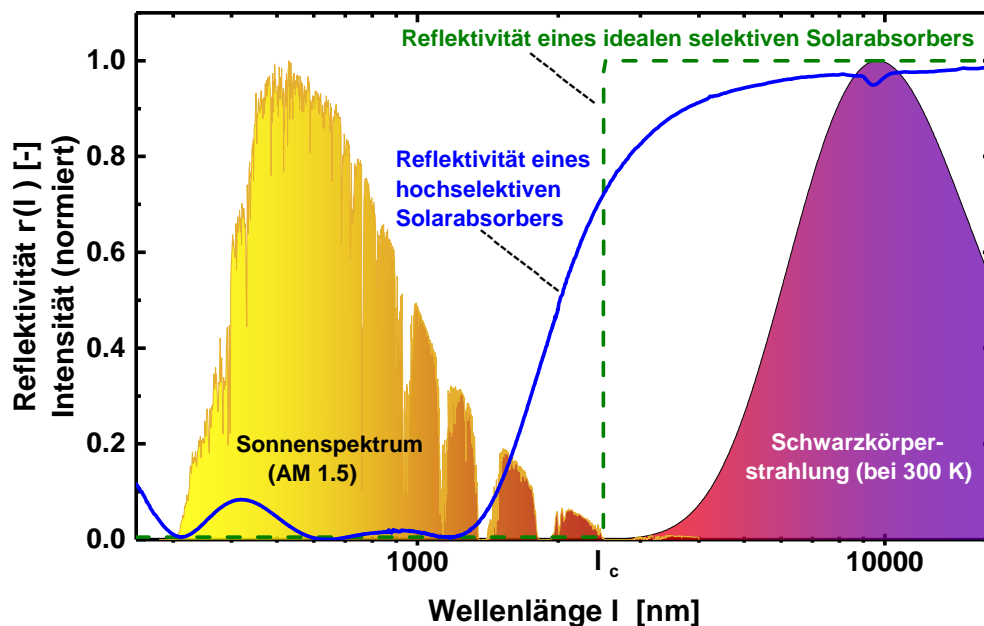


Abb. 2.1.: Spektraler Reflektivitätsverlauf eines gemessenen (blaue Kurve) sowie eine schematische Darstellung des idealen (grüne Kurve) Reflektivitätsverlaufes eines hochselektiven Solarabsorbers.

idealerweise bei einer Übergangswellenlänge λ_c zwischen 2 und 3 μm . Insgesamt führen die optischen Reflektivitätseigenschaften des hochselektiven Solarabsorbers zu einer sehr hohen Effizienz, sodass je nach Kollektorbauart sehr hohe Temperaturen erreicht werden können. Dies sorgt jedoch auch für eine verstärkte Überhitzung des Solarkollektors im Zusammenhang mit der Stagnationsproblematik, die bereits in Kapitel 1 beschrieben wurde.

Um diese Problematik mit Hilfe einer thermochromen Absorberschicht zu lösen, gibt es zwei Möglichkeiten. Einerseits kann eine Reduktion des solaren Absorptionsgrades α in Form einer temperaturabhängigen Erhöhung der Reflektivität im solaren Spektralbereich herbeigeführt werden. Andererseits kann auch eine Erhöhung der Emissivität $\varepsilon(T)$ der Wärmestrahlung durch eine temperaturabhängige

2. Theoretische Grundlagen

Erniedrigung der Reflektivität im infraroten Spektralbereich zu einer Reduktion der Stagnationstemperatur führen. Eine Kombinationen beider Effekte wäre am effektivsten. Da bisher noch keine stabilen thermochromen Materialien gefunden wurden, die ihre solare Absorption im ausreichenden Maße reversibel ändern können und als Solarabsorber in Frage kommen, wurde der Fokus dieser Arbeit auf Materialien gelegt, die eine temperaturabhängige Erhöhung der Emissivität ermöglichen und somit einen aussichtsreicheren Lösungsansatz bezüglich der Stagnationsproblematik bieten.

Im Folgenden geht es nun darum, wie sich die maximale Temperatur eines Solarabsorbers mit Hilfe einer temperaturabhängigen Erhöhung der Emissivität $\varepsilon(T)$ der Wärmestrahlung reduzieren lässt. Realisiert werden kann dies über eine temperaturabhängige Änderung des infrarot-optischen Reflexionsverhaltens und durch eine geschickte Anpassung einer sich nicht ändernden Reflexionskurve, die die Verschiebung der Schwarzkörperstrahlung ausnutzt. Wichtig hierbei ist es, eine verstärkte Emissivität der Wärmestrahlung mit steigender Solarabsorbortemperatur herbeizuführen, um einen kühlenden Effekt zu erzeugen. Hierbei spielt das Verhalten der Temperaturabhängigkeit der Schwarzkörperstrahlung eine zentrale Rolle (siehe Abbildung 2.2a). Zum einen steigt die spektrale Bestrahlungsstärke mit höherer Temperatur deutlich an, zum anderen ist eine Verschiebung des Maximums zu kürzeren Wellenlängen zu beobachten (vgl. Abbildung 2.2b).

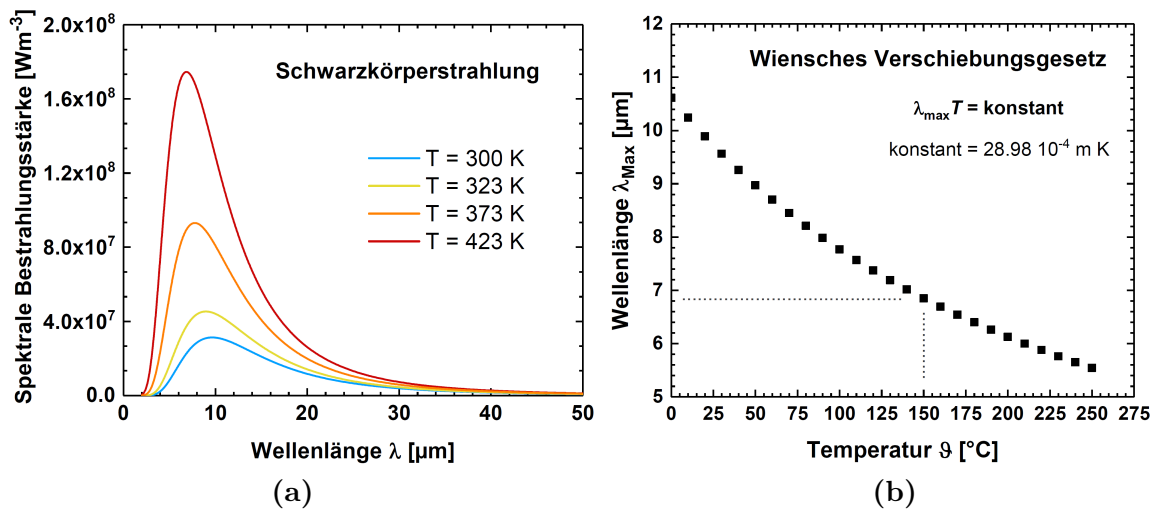


Abb. 2.2.: (a) Darstellung der Schwarzkörperstrahlung eines idealen Schwarzen Strahlers für verschiedene Temperaturen nach Gl. 2.6. Abb. (b) zeigt den Verlauf des Wienschen Verschiebungsgesetzes ($\lambda_{max}T = \text{konstant}$), wobei die Konstante einen Wert von $28.98 \cdot 10^{-4}$ m K besitzt [17]. Die gestrichelte Linie zeigt λ_{max} für eine Temperatur von $\vartheta = 150^{\circ}C$ an.

2.1. Optische Funktionsweise eines hochselektiven und thermochromen Solarabsorbers

Dieses Phänomen wird durch das Wiensche Verschiebungsgesetz ($\lambda_{\max}T = \text{konstant}$) beschrieben, wobei die Konstante einen Wert von $28.98 \cdot 10^{-4} \text{ m K}$ besitzt [17]. Bei Raumtemperatur (25°C) liegt das Maximum der Schwarzkörperstrahlung bei einer Wellenlänge von etwa $\lambda_{\max} = 9.7 \mu\text{m}$. Erhöht sich die Temperatur beispielsweise auf 150°C , so verschiebt sich das Maximum auf etwa $7 \mu\text{m}$. Da bei einem Solarabsorber Maximaltemperaturen von bis zu 200°C auftreten können, ergibt sich eine relevante Verschiebung des Maximums der Schwarzkörperstrahlung von rund $3.5 \mu\text{m}$ im Temperaturbereich eines Solarkollektors.

Um die Verschiebung der Schwarzkörperstrahlung für eine temperaturabhängige Erhöhung der Emissivität $\varepsilon(T)$ nutzbar zu machen, sollte der Übergang von niedriger zu hoher Reflektivität idealerweise bei einer Wellenlänge λ_c zwischen 5.5 und $6.5 \mu\text{m}$ liegen. In Abbildung 2.3 ist ein Beispiel einer solchen idealisierten Reflexionskurve (blau gestrichelt) dargestellt. Berechnet man die Emissivität dieser blauen

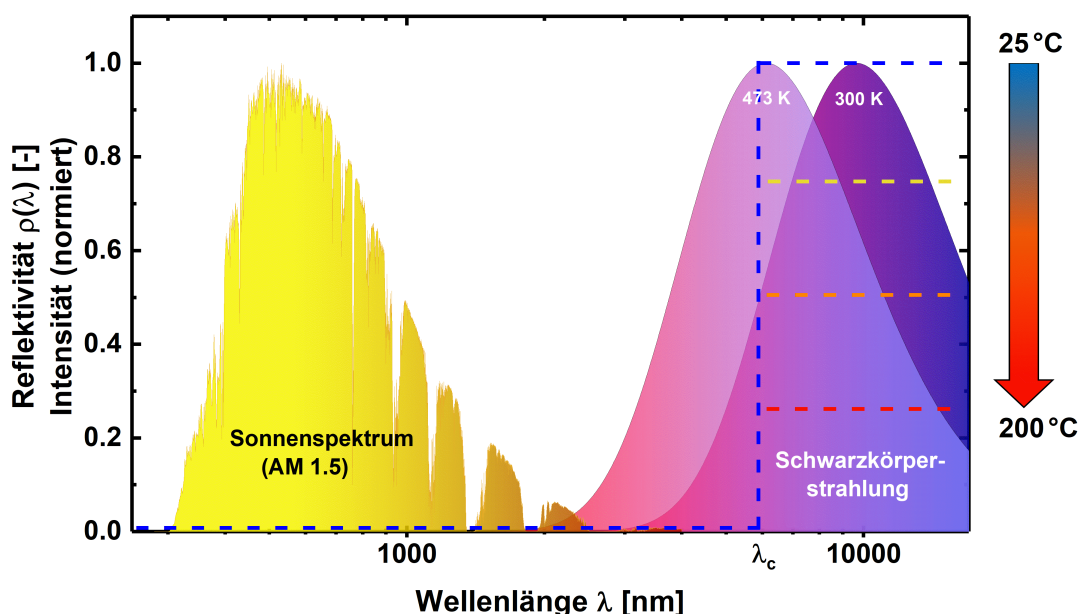


Abb. 2.3.: Schematische Darstellung des idealen Reflektivitätsverlaufes eines thermochromen Solarabsorbers mit temperaturabhängiger Reflektivität im infraroten Spektralbereich.

Kurve mit $\lambda_c = 6.3 \mu\text{m}$, so ergibt sich ein niedriger Wert im kalten Zustand von $\varepsilon_{\text{theo}}(25^\circ\text{C}) = 5\%$ und ein erhöhter Wert im heißen Zustand von $\varepsilon_{\text{theo}}(200^\circ\text{C}) = 27\%$. Somit kann allein durch die Verschiebung der Schwarzkörperstrahlung beispielsweise eine Differenz $\Delta\varepsilon_{\text{theo}} = 22\%$ erreicht werden, bei gleichzeitig niedriger Emissivität im kalten Zustand. Insgesamt lässt sich so über die Lage der Übergangswellenlänge λ_c

2. Theoretische Grundlagen

die maximale Absorbieretemperatur eines Solarabsorbers ohne eine temperaturabhängige Änderung der Reflexionskurve reduzieren. Hierbei ist zu beachten, dass die Emissivitätsverluste im kalten Zustand, die einen Wirkungsgradverlust zur Folge haben, steigen, je weiter die Übergangswellenlänge λ_c in den infraroten Spektralbereich verlagert wird.

Eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung der Emissivität besteht darin, eine temperaturabhängige Änderung der Reflexion im infraroten Spektralbereich herbeizuführen. Realisiert werden kann dies mit Hilfe von thermochromen Materialien, die ihre optischen Eigenschaften temperaturabhängig verändern. Eine schematische Darstellung des idealisierten Reflektivitätsverlaufes eines thermochromen Solarabsorbers ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Die Funktionsweise besteht nun darin, dass ab einer gewissen Temperatur (idealerweise zwischen 90 und 100 °C) das Reflexionsverhalten im infraroten Spektralbereich schlagartig von hoher auf niedrige Reflektivität schaltet. Gleichzeitig sorgt die Verschiebung der Schwarzkörperstrahlung für einen zusätzlichen Anstieg der Emissivität. Um ein Gefühl dafür zu bekommen, wie empfindlich sich eine Reflexionsänderung auf die Emissivität auswirkt, sind auch hier erneut Beispielrechnungen aufgeführt:

Berechnet man nun die Emissivität der blau-gelben Reflexionskurven mit $\lambda_c = 6.3 \mu\text{m}$, so bewirkt eine Reduktion der Reflektivität von 100% auf 75% einen Anstieg der Emissivität von $\varepsilon_{\text{theo}}(25^\circ\text{C}) = 5\%$ auf $\varepsilon_{\text{theo}}(200^\circ\text{C}) = 45\%$. Für die Emissivität der blau-orangen bzw. blau-roten Kurve, die eine Reduktion der Reflektivität auf 50% bzw. 25% aufweisen, ergibt sich ein sehr hoher Wert von $\varepsilon_{\text{theo}}(200^\circ\text{C}) = 64\%$ bzw. $\varepsilon_{\text{theo}}(200^\circ\text{C}) = 82\%$. Demzufolge ist das theoretische Potential einer idealen temperaturabhängigen Reflexion im infraroten Spektralbereich mittels thermochromer Materialien sehr vielversprechend. Jedoch sind auch die Materialanforderungen für ein solches Reflexionsverhalten sehr hoch.

2.2. Optische Berechnungen zur IR-Reflektivität

In diesem Abschnitt geht es nun darum, durch welche Materialeigenschaften und mit welchem Schichtaufbau die Reflektivität eines Solarabsorbers beeinflusst werden kann, um das gewünschte Reflexionsverhalten aus Abbildung 2.3 zu erhalten. Hierbei geht es vor allem darum, ein grobes Verständnis von den relevanten physikalischen Zusammenhängen zu bekommen. Daher wird an dieser Stelle auf umfangreiche Herleitungen, die die gesamte Komplexität dieses Themas berücksichtigen,

verzichtet. Die in diesem Abschnitt verwendeten Gleichungen wurden aus dem Buch „Das Dünnschichtspektrum“ von O. Stenzel [19] entnommen.

Im Fokus steht dabei zunächst die fundamentale Wechselwirkung von elektromagnetischen Wellen mit Materie, die im Folgenden mit Hilfe der klassischen Herangehensweise auf Grundlage der Maxwellgleichungen beschrieben wird.

Trifft eine elektromagnetische Welle mit der Feldstärke E auf ein isotropes und nicht magnetisches Material, so wird eine dielektrische Verschiebung $D(\omega)$ induziert, die in Form einer linearen Materialgleichung mit Hilfe der frequenzabhängigen dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega)$ und der Dielektrizitätskonstanten des Vakuums ε_0 beschrieben werden kann als:

$$D(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) E, \quad (2.8)$$

wobei $\omega = 2\pi \frac{c}{\lambda}$ die Kreisfrequenz ist, die mit Hilfe der Vakuumlichtgeschwindigkeit c und der Wellenlänge λ beschrieben werden kann. Weiterhin lässt sich die frequenzabhängige dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ durch den komplexen Brechungsindex $\hat{n}(\omega)$ ausdrücken:

$$\hat{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}. \quad (2.9)$$

Hierbei beschreibt die Brechzahl $n(\omega)$ den Realteil der Wurzel der dielektrischen Funktion $\sqrt{\varepsilon(\omega)}$ und bestimmt die Phasengeschwindigkeit einer ebenen Welle in einem Medium. Der Extinktionskoeffizient $k(\omega)$ ist andererseits ein Maß für die Dämpfung der Welle im Medium und wird beschrieben durch den Imaginärteil von $\sqrt{\varepsilon(\omega)}$.

Allgemein lässt sich die dielektrische Funktion über die lineare dielektrische Suszeptibilität $\chi(\omega)$ ausdrücken:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \chi(\omega), \quad (2.10)$$

wobei ε_∞ eine Konstantabweichung der dielektrischen Funktion beschreibt, in der die Resonanzen außerhalb vom betrachteten Spektralbereich zusammengefasst werden.

Geht man nun von Materialien aus in denen freie Ladungsträger vorhanden sind, wie es z.B. bei Metallen oder einigen Halbleitern der Fall ist, kann zur Beschreibung des infraroten Spektralverhaltens freier Ladungsträger die Drude-Funktion genutzt

2. Theoretische Grundlagen

werden, welche den wesentlichen Anteil zur dielektrischen Funktion liefert.

Ausgehend von der Vorstellung, dass sich die Elektronen unter Einfluss eines elektrischen Feldes E im Medium bewegen können, lässt sich über die Stromdichte $j(\omega) = \sigma(\omega) E$ die frequenzabhängige dielektrische Suszeptibilität $\chi(\omega)$ herleiten, die auch als Drude-Funktion bezeichnet wird:

$$\chi(\omega) = -\frac{\frac{\sigma_{\text{stat}}}{\varepsilon_0}}{\omega^2\tau + i\omega}. \quad (2.11)$$

Hierbei ist σ_{stat} der statische ($\omega = 0$) Wert der frequenzabhängigen elektrischen Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ und τ ist die Streuzzeit der Ladungsträger. Nach dem Einsetzen der Drude-Funktion in Gleichung 2.10 ergibt sich die dielektrische Funktion zu:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\frac{\sigma_{\text{stat}}}{\varepsilon_0}}{\omega^2\tau + i\omega}. \quad (2.12)$$

Durch den Vergleich mit Gleichung 2.9, lässt sich also über das Drude-Modell eine Verbindung der optischen Konstanten n und k mit der elektrischen Leitfähigkeit σ des Materials herstellen. Somit sind beispielsweise auch die optischen Eigenschaften einer dünnen Schicht auf einem Substrat direkt mit der elektrischen Leitfähigkeit des Schichtmaterials verknüpft.

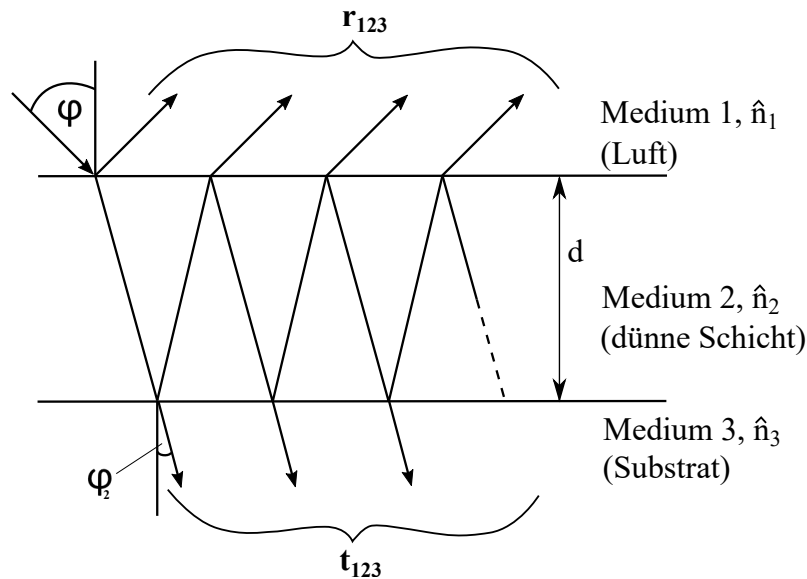


Abb. 2.4.: Skizze zur Berechnung der Reflektivität einer dünnen Einzelschicht auf einem hinreichend dicken Substrat (Abbildung nachgebildet aus [19]).

Um diesen Zusammenhang genauer zu verstehen geht es im Folgenden nun darum, inwiefern sich das Reflexionsvermögen einer dünnen Schicht auf einem hinreichend

2.3. Materialanforderungen für ein thermochromes Verhalten

dicken Substrat berechnen lässt. Zur Veranschaulichung der Problematik ist in Abbildung 2.4 eine Skizze zur Berechnung der Reflektivität $\rho = |r_{123}|^2$ dargestellt. Sie zeigt einen Lichtstrahl, der unter einem Winkel φ vom Medium 1 (Luft mit $\hat{n}_1 = 1$) auf ein Medium 2 (dünne Schicht mit $\hat{n}_2 = \sqrt{\varepsilon}$) trifft und reflektiert (r_{12}) bzw. transmittiert wird. Weiterhin wird der Lichtstrahl an der Grenzfläche von Medium 2 und Medium 3 (Substrat mit $\hat{n}_3 = n + ik$) erneut reflektiert (r_{23}) bzw. transmittiert. Insgesamt lässt sich das Reflexionsvermögen ρ einer dünnen Einzelschicht auf einem halbunendlichen Substrat wie folgt berechnen:

$$\rho = |r_{123}|^2 = \left| \frac{r_{12} + r_{23} e^{2i\beta}}{1 + r_{12} r_{23} e^{2i\beta}} \right|^2. \quad (2.13)$$

Hierbei ist β ein Maß für die Phasendifferenz zweier miteinander interferierender Lichtstrahlen und ist definiert als:

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} d \sqrt{\hat{n}_2^2 - \sin^2 \varphi}, \quad (2.14)$$

wobei φ der Einfallswinkel des Lichtstrahls ist. Die Schichtdicke d der dünnen Schicht bestimmt dabei den Wegunterschied der interferierenden Strahlen. Die Reflexion des Lichtstrahls an den einzelnen Grenzflächen lässt sich für den senkrechten Lichteinfall mit Hilfe der komplexen Brechungsindizes \hat{n} bestimmen:

$$r_{12} = \left(\frac{\hat{n}_2 - \hat{n}_1}{\hat{n}_2 + \hat{n}_1} \right)^2. \quad (2.15)$$

Analog berechnet sich die Reflexion für r_{23} . Insgesamt lässt sich also nun in Kombination der Gleichung 2.9 und 2.12 eine direkte Verbindung von der einfach zu messenden Leitfähigkeit σ zum komplexen Brechungsindex \hat{n} und damit zur Reflektivität ρ einer dünnen Schicht auf einem Substrat herstellen.

2.3. Materialanforderungen für ein thermochromes Verhalten

Nachdem nun im vorherigen Abschnitt 2.2 der physikalische Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Reflektivität einer dünnen Schicht auf einem Substrat näher beschrieben wurde, geht es im Folgenden um eine Abschätzung der Leitfähigkeitsparameter, die nötig sind, um eine möglichst große Änderung in der

2. Theoretische Grundlagen

Reflektivität herbeizuführen. Das Ziel hierbei ist es, die Leitfähigkeitsanforderungen für potentiell geeignete thermochrome Materialien abzuleiten.

Umfangreiche Berechnungen bezüglich dieser Problematik wurden bereits von Pazidis veröffentlicht [12], [14]. Hierbei hat Pazidis, wie in Abschnitt 2.2 ausführlich beschrieben, den senkrechten ($\varphi = 0^\circ$) Reflexionsverlauf ρ bei einer Wellenlänge von $7\ \mu\text{m}$ einer dünnen Einzelschicht auf einem Aluminium-Substrat ($n = 14$ und $k = 64$) in Abhängigkeit von der spezifischen Leitfähigkeit σ berechnet (siehe Abbildung 2.5). Die Wahl der Wellenlänge resultiert aus der Position des Maximums der Schwarzkörperstrahlung bei $150\ \text{°C}$, welche über das Wiensche Verschiebungsgesetz ermittelt werden kann (vgl. Abbildung 2.2b). Für die Berechnung der Reflexion wurde eine optische Schichtdicke von $d_{\text{opt}} = n \cdot d = \lambda/4$ gewählt, um eine destruktive Interferenz zu ermöglichen. Des Weiteren wurde eine Konstantabweichung der dielektrischen Funktion von $\epsilon_\infty = 5$ und eine Streuzzeit von $\tau = 0.5\ \text{fs}$ angenommen. Unter Verwendung des Drude-Modells wird die Absorption des Lichts im infraroten Spektralbereich ausschließlich durch frei bewegliche Ladungsträger beschrieben.

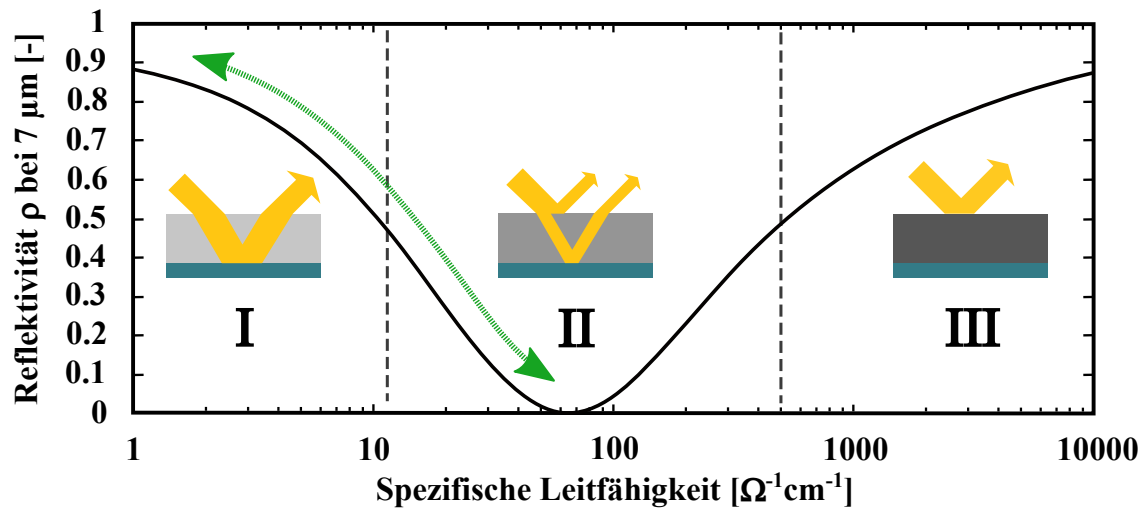


Abb. 2.5.: Berechneter Reflexionsverlauf in Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von einer Einzelschicht mit einer optischen Dicke von $\lambda/4$ (für $\lambda = 7\ \mu\text{m}$) auf einem Al-Substrat. Hierfür wurde das Drude-Modell ohne zusätzliche Absorption, mit einer Konstantabweichung der dielektrischen Funktion von $\epsilon_\infty = 5$ und einer Streuzzeit von $\tau = 0.5\ \text{fs}$ verwendet (Berechnung von Pazidis [12]).

Das Ergebnis der Berechnung des Reflektivitätsverhaltens in Abbildung 2.5 lässt sich grob in drei unterschiedliche Bereiche einteilen:

Im ersten Bereich (I) liegt die spezifische Leitfähigkeit der Schicht zwischen 1 und $10\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ und der dominierende Anteil des reflektierten Lichtstrahls stammt von

2.3. Materialanforderungen für ein thermochromes Verhalten

der metallischen Substratoberfläche, da die Schicht aufgrund der geringen Absorption transparent ist. Es ist zu erkennen, dass die Reflektivität mit steigender spezifischer Leitfähigkeit absinkt. Dies wird durch die zunehmende Reflexion an der Schichtoberfläche verursacht, die wiederum einen Anstieg der destruktiven Interferenz beider reflektierter Lichtstrahlen aufgrund ihres Gangunterschiedes von einer halben Wellenlänge zur Folge hat.

Im zweiten Bereich (II) zwischen 10 und $500 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ gleichen sich die Anteile der reflektierten Lichtstrahlen von der Substrat- und Schichtoberfläche weiter an, sodass bei einer spezifischen Leitfähigkeit zwischen 40 und $90 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ die Reflektivität durch destruktive Interferenz auf einen sehr niedrigen Wert abfällt. Mit steigender Anzahl der frei beweglichen Ladungsträger nimmt auch die Reflexion an der Schichtoberfläche und die Absorption in der Schicht, die zusätzlich für eine verminderte Transparenz sorgt, weiter zu.

Im dritten Bereich (III) ab etwa $500 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ überwiegt die Reflexion an der Schichtoberfläche und die Reflektivität erreicht mit steigender Leitfähigkeit erneut ein hohes Niveau. In diesem Bereich erhält die Schicht mehr und mehr einen metallischen Charakter.

Insgesamt wird aus der Berechnung deutlich, dass bereits eine geringe Änderung der Leitfähigkeit zu einer erheblichen Reduktion der Reflektivität führen kann. Hieraus lassen sich nun die Leitfähigkeitsanforderungen für ein thermochromes Material ableiten. Idealerweise müsste sich also die Leitfähigkeit des Materials reversibel vom kalten Zustand (20°C) mit $1 - 3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ zu $40 - 100 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ im heißen Zustand (150°C) erhöhen (siehe grüner Pfeil in Abbildung 2.5), also etwas mehr als eine Größenordnung und das innerhalb des schmalen Temperaturbereiches eines Solarkollektors zwischen 20 und 150°C . Prinzipiell wäre auch eine Änderung der Leitfähigkeit von einem hohen Wert ($> 2000 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu einem niedrigen Wert $40 - 90 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ denkbar, jedoch sind weitaus weniger Materialien bekannt, die ein solches Verhalten aufweisen als andersherum.

Aufgrund der sehr konkreten Materialanforderungen kommen nur wenige Materialklassen in Frage. Dazu gehören einzelne Übergangsmetalloxide wie z.B. VO_2 , die aufgrund eines Phasenübergangs erster Ordnung ihre Leitfähigkeit reversibel von einem isolierenden zu einem metallischen Zustand ändern [37]. Eine weitere Materialklasse sind intrinsische und dotierte Halbleiter, die thermisch aktivierte Ladungsträger mit steigender Temperatur generieren und dadurch einen Anstieg der Leitfähigkeit ermöglichen (siehe auch Abschnitt 2.4).

2. Theoretische Grundlagen

Wie bereits erwähnt, spielt die Reflexion an der Schichtoberfläche eine zentrale Rolle; daher ist es auch möglich, lediglich eine dünne, thermochrom schaltende Schicht auf eine für IR-Strahlung transparente Zwischenschicht (Spacer-Schicht) zu deponieren, sodass beide Schichten zusammen eine optische Dicke von $\lambda/4$ bilden. Da die Amplitude des E-Feldes der elektromagnetischen Welle an der Metalloberfläche (Substrat) null und an der Position $\lambda/4$ maximal ist, herrscht an der Schichtoberfläche eine besonders hohe Sensitivität bezüglich frei beweglicher Ladungen. Auf dieses sogenannte Lambda/4-Konzept wird in Kapitel 4 näher eingegangen.

2.4. Leitfähigkeit kristalliner und amorpher Halbleiter

Zur Erfüllung der elektrischen Leitfähigkeitsanforderungen, die im vorherigen Abschnitt hergeleitet wurden, bietet die Materialklasse der Halbleiter ein hohes Eignungspotential. Inhaltlich orientieren sich die nachfolgenden Abschnitte an [20].

Allgemein sind Halbleiter kristalline oder amorphe Festkörper, die eine große Variationsbreite in ihren elektrischen Eigenschaften aufweisen. Wie es der Name schon vermuten lässt, bildet die Klasse der Halbleiter einen fließenden Übergang zwischen Metallen (hohe elektrische Leitfähigkeit) und Isolatoren (sehr geringe elektrische Leitfähigkeit). Das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit kann dabei über eine Bandstruktur erklärt werden. Hierbei tragen solche Elektronen zur Leitfähigkeit bei, die sich im energetisch höheren Leitungsband (mit der Leitungsbandkante E_L) befinden und ausgehend von einem energetisch tieferliegenden Valenzband (mit der Valenzbandkante E_V) durch Überwindung einer Energiebarriere $E_g = E_L - E_V$ ins Leitungsband gelangen können (intrinsische Halbleiter). Zusätzlich tragen auch im Valenzband erzeugte Löcher zur Gesamtleitfähigkeit bei. An dieser Stelle soll jedoch nur der Beitrag der Elektronen detaillierter betrachtet werden.

Die Elektronen können ebenfalls aus Energieniveaus angeregt werden, die von sogenannten Störstellen im Kristallgitter erzeugt werden. Diese Störstellen werden z. B. durch Fremdatome verursacht und können je nach Art und Anzahl die Leitfähigkeit erheblich beeinflussen. Beispielsweise können in einem mit Donatoren dotierten Halbleiter zusätzlich Elektronen aus einem Donatorniveau E_D ins Leitungsband gelangen, welches sich, energetisch gesehen, dicht unterhalb der Leitungsbandkante E_L befindet. Von dort aus benötigen die Elektronen im Vergleich zum Valenzband eine geringere Ionisierungsenergie $E_d = E_L - E_D$, um in das Leitungsband zu gelangen. In einem mit Akzeptoren dotierten Halbleiter können Elektronen durch Überwindung

der Ionisierungsenergie $E_a = E_A - E_V$ vom Valenzband in ein Akzeptorniveau E_A angehoben werden, welches sich dicht oberhalb der Valenzbandkante E_V befindet.

Die Besetzungswahrscheinlichkeit der Elektronen im Leitungsband, die vom Valenzband oder von Störstellenniveaus aus angeregt werden, kann mit Hilfe der Fermi-Funktion beschrieben werden. Diese Funktion zeigt mit zunehmender Temperatur eine Art „Verschmierung“, sodass, je nach Größe der Bandlücke E_g oder der Ionisierungsenergie E_d des Donatorniveaus E_D , die Anzahl der thermisch angeregten Ladungsträger mit steigender Temperatur unterschiedlich stark zunimmt.

Um diesen Sachverhalt näher zu beleuchten, ist in Abbildung 2.6 der logarithmische Verlauf der Ladungsträgerdichte n_c von einem dotierten n-Typ Halbleiter, in dem nur Donatoren mit der Donatordichte n_D enthalten sind, in Abhängigkeit der reziproken Temperatur dargestellt. Insgesamt sind drei charakteristische Temperaturbereiche zu beobachten.

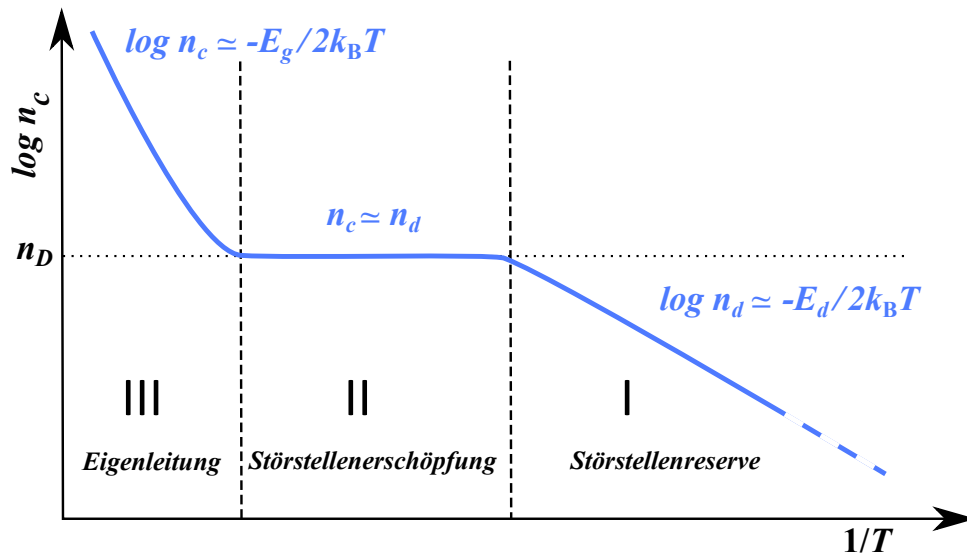


Abb. 2.6.: Logarithmischer Verlauf der Ladungsträgerdichte n_c von einem dotierten n-Typ Halbleiter mit der Donatorkonzentration n_D in Abhängigkeit der reziproken Temperatur T (Abbildung nachgebildet aus [20]).

Im Bereich tiefer Temperaturen ($k_B T \ll E_d$) befindet sich die Störstellenreserve (erster Temperaturbereich). Hier hängt der Logarithmus der Elektronendichte n_c linear mit der reziproken Temperatur zusammen und ist in erster Linie von der Ionisierungsenergie E_d abhängig ($\log n_c \approx -E_d/2k_B T$). Die Ladungsträgerdichte ist hierbei kleiner als die Donatordichte ($n_c < n_D$). Da die Donatoren in diesem Bereich als primäre Elektronenquelle dienen und ein Großteil noch nicht ionisiert ist, wird dieser Bereich auch als Störstellenreserve bezeichnet.

2. Theoretische Grundlagen

Im zweiten Bereich sind alle Störstellen (Donatoren) vollständig ionisiert. Daher wird dieser Bereich auch Störstellenerschöpfung genannt. In diesem Temperaturbereich wird die Elektronendichte nur durch die Anzahl der Störstellen bestimmt ($n_c \simeq n_D$), sodass hier eine Temperaturunabhängigkeit zu beobachten ist.

Bei hohen Temperaturen ($k_B T \gg E_d$) setzt die Eigenleitung des Halbleiters ein. Dies ist im dritten Bereich der Abbildung 2.6 dargestellt. Hierbei werden verstärkt Ladungsträger aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt, sodass die Konzentration der freien Ladungsträger deutlich mit der Temperatur ansteigt. Dieses Verhalten ist ebenfalls typisch für intrinsische Halbleiter.

Die elektrische Leitfähigkeit $\sigma(T)$, die im vorherigen Kapitel als Maß zur Beurteilung eines geeigneten thermochromen Absorbermaterials herangezogen wurde, berechnet sich allgemein aus der temperaturabhängigen Ladungsträgerkonzentration $n_c(T)$ der Elektronen und $p_v(T)$ der Löcher [20]:

$$\sigma(T) = e (\mu_n(T) n_c(T) + \mu_p(T) p_v(T)). \quad (2.16)$$

Hierbei ist e die Elementarladung und $\mu_n(T)$ bzw. $\mu_p(T)$ die Beweglichkeit der Elektronen bzw. der Löcher. Da eine möglichst große Änderung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur für ein thermochromes Absorbermaterial benötigt wird und der Temperaturbereich eines Solarkollektors bei höheren Temperaturen liegt, ist besonders das Temperaturverhalten der Ladungsträgerkonzentration im Bereich der Eigenleitung von Interesse, da die Änderung dort mit am größten ist (vgl. Abbildung 2.6). Bei einem intrinsischen Halbleiter im Bereich der Eigenleitung kann, unter der Annahme, dass die Anzahl $n_c(T)$ der Elektronen im Leitungsband gleich der Anzahl $p_v(T)$ der Löcher im Valenzband ist, die Ladungsträgerkonzentration durch $n(T)$ ausgedrückt werden ($n_c(T) = p_v(T) = n(T)$). Die elektrische Leitfähigkeit $\sigma(T)$ kann geschrieben werden als:

$$\sigma(T) = e \mu(T) n(T), \quad (2.17)$$

wobei $\mu(T)$ gleich die Summe der Beweglichkeiten von Elektronen und Löcher ist ($\mu(T) = \mu_n(T) + \mu_p(T)$). Die Ladungsträgerkonzentration $n(T)$ kann dabei ausgedrückt werden durch [20]:

$$n(T) = n^{\text{eff}}(T) e^{\frac{-E_g}{2k_B T}}, \quad (2.18)$$

2.4. Leitfähigkeit kristalliner und amorpher Halbleiter

wobei $n^{\text{eff}}(T) = \sqrt{n_c^{\text{eff}} p_v^{\text{eff}}}$ die effektive Zustandsdichte im Leitungsband n_c^{eff} und im Valenzband p_v^{eff} zusammenfasst und mit dem Faktor $T^{3/2}$ im Vergleich zum Term mit der Exponentialfunktion nur schwach temperaturabhängig ist. Da die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit $\mu(T)$ mit dem Faktor $T^{-3/2}$ (bei hohen Temperaturen, verursacht durch Phononenstreuung) im Vergleich zur exponentiellen Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration ebenfalls nur schwach ist und sich beide Faktoren aufheben, kann der Temperaturfaktor jeweils vernachlässigt werden. Insgesamt ergibt sich die Leitfähigkeit zusammen mit Gleichung 2.18 damit zu:

$$\sigma(T) = e \mu n^{\text{eff}} e^{\frac{-E_g}{2k_B T}}. \quad (2.19)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann nun die Bandlücke E_g des Halbleiters abgeschätzt werden, um die Leitfähigkeitsanforderungen aus Abschnitt 2.3 eines thermochromen Absorbermaterials zu erfüllen. Durch Logarithmieren von Gleichung 2.19 und gleichzeitiger Auftragung in Abhängigkeit der reziproken Temperatur lässt sich der entsprechende Bereich durch eine Gerade darstellen und die Steigung $m = -E_g/2k_B$ bestimmen, über die dann die Bandlücke E_g bestimmt werden kann.

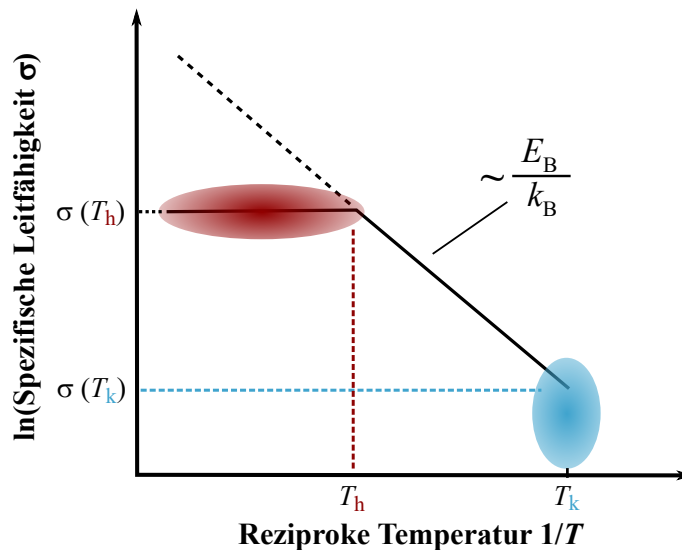


Abb. 2.7.: Skizze zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_B von thermisch aktivierten Ladungsträgern, die zur Leitfähigkeit beitragen. Die Zielbereiche der Leitfähigkeit im kalten ($T_k/\sigma(T_k)$) und heißen Zustand ($T_h/\sigma(T_h)$) sind jeweils blau bzw. rot markiert. Der Kurvenverlauf der durchgezogenen Linie mit Sättigungsverhalten entspricht dem Verlauf eines dotierten Halbleiters, wohingegen die durchgezogene Linie mit gestrichelter Erweiterung den Verlauf eines intrinsischen Halbleiters widerspiegelt (Abbildung nachgebildet aus [12]).

2. Theoretische Grundlagen

In Abbildung 2.7 ist zu diesem Sachverhalt eine entsprechende Skizze dargestellt. Es zeigt die idealen Zielbereiche der Leitfähigkeit (hergeleitet in Abschnitt 2.3) im kalten Zustand bei $T_k \approx 298\text{ K}$ und $\sigma(T_k) \approx 2\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bzw. im heißen Zustand bei $T_h \approx 423\text{ K}$ und $\sigma(T_h) \approx 65\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, die entsprechend jeweils blau bzw. rot markiert sind. Mit Hilfe dieser Zielbereiche lässt sich die Steigung und damit auch eine Bandlücke von $E_g \approx 0.6\text{ eV}$ bzw. allgemein eine Aktivierungsenergie von $E_B = E_g/2 \approx 0.3\text{ eV}$ abschätzen.

Ein dotierter Halbleiter hätte zusätzlich noch den Vorteil, dass im Bereich der Störstellenschöpfung die Ladungsträgerdichte und damit auch die Leitfähigkeit im heißen Zustand begrenzt ist. Hierfür wären Störstellen mit einer Ionisierungsenergie von etwa $E_d \approx 0.6\text{ eV}$ geeignet. Berechnungen von Pazidis et al. [14] zur minimalen Donorkonzentration in Silizium ergaben beispielsweise einen Konzentrationsbereich von $n_D \simeq 10^{18}$ bis 10^{19} cm^{-3} . Hierbei ist zu beachten, dass die Löslichkeit von geeigneten Dotieratomen je nach Halbleitermaterial ein limitierender Faktor sein kann.

In einem amorphen Halbleiter (ausführlich beschrieben in [21]) wird, genau wie bei einem kristallinen Halbleiter, die Bandstruktur durch die Nahordnung der Atome definiert. Auch in der amorphen Phase bilden sich Energiebänder und Bandlücken aus, die im Gegensatz zur kristallinen Form des Halbleiters aufgrund kleiner Abweichungen in den Abständen der Bindungslängen und -winkeln zum nächsten Nachbaratom als „verschmiert“ angesehen werden können. Wie sich diese „Verschmierung“ auf die Zustandsdichte $D(E)$ der Energiebänder auswirkt, ist in Abbildung 2.8a skizziert. Es ist ein exponentielles Auslaufen der Zustandsdichte des Valenz- bzw. Leitungsbandes zu beobachten. Hierbei lassen sich die Zustände in lokalisierte und delokalisierte einteilen, die von einer sogenannten Beweglichkeitskante voneinander separiert sind. Weil die Zustandsdichte $D(E)$ als Maß für die Häufigkeit eines anzutreffenden Zustandes verwendet wird, kommen die lokalisierten Zustände, die eine geringere Zustandsdichte aufweisen, seltener vor und haben deshalb auch einen größeren räumlichen Abstand voneinander.

Eine zusätzliche Auswirkung, die aufgrund der strukturellen Unordnung des Gitters entsteht, ist das Vorhandensein von Defektzuständen in der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband, die die Lage der Fermi-Energie E_F bestimmen. Die Defektzustände, die beispielsweise in Form einer ungesättigten chemischen Bindung auftreten können, haben großen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit eines amorphen Halbleiters.

Zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit im Fall der Eigenleitung von undo-

tierten amorphen Halbleitern wird angenommen, dass die Leitfähigkeit primär durch Elektronen verursacht wird, da diese den maßgeblichen Anteil zur Leitfähigkeit liefern. Das Niveau der Fermi-Energie, welches sich im Maximum der Defektzustandsdichte befindet, ist außerdem temperaturabhängig (vgl. Abbildung 2.8a). Aufgrund der strukturellen Unordnung des Kristallgitters im amorphen Material werden die Elektronen deutlich stärker gestreut, sodass ihre Beweglichkeit im Vergleich zu kristallinen Halbleitern spürbar vermindert ist. Die unterschiedlichen Mechanismen,

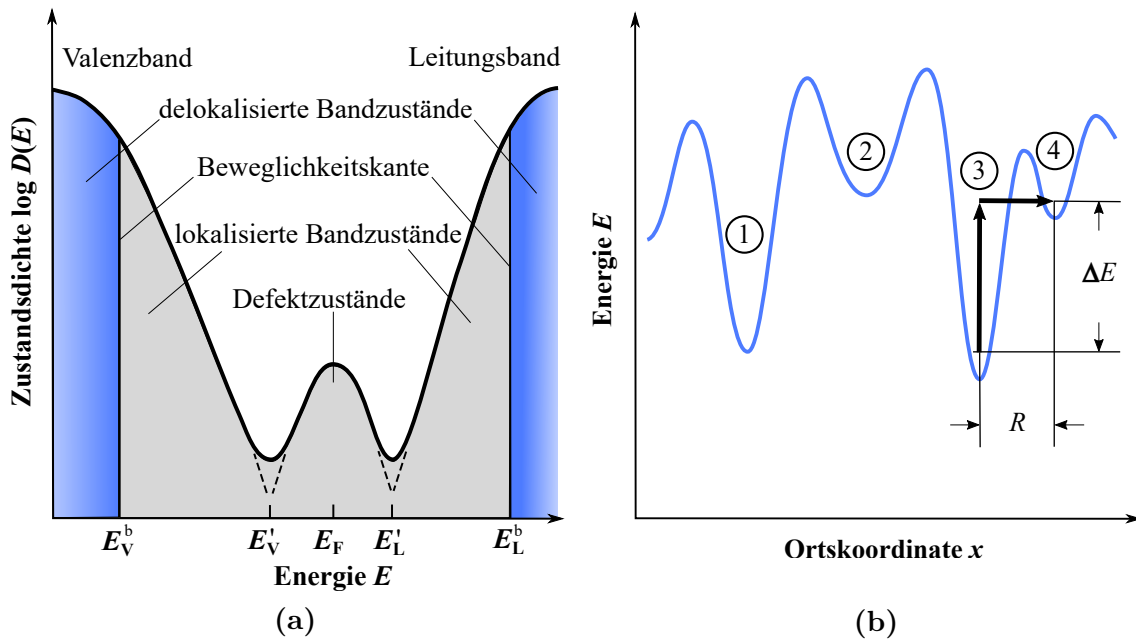


Abb. 2.8.: a) Skizze zur Veranschaulichung der Zustandsdichte in amorphen Halbleitern. Die Bezeichnungen E_V^b und E_L^b markieren die Kanten der lokalisierten Bandzustände und E_F die Fermi-Energie. b) Schematische Darstellung zur Erklärung des Hopping-Mechanismus in amorphen Halbleitern. Ein Elektron kann dabei beispielsweise aus der Mulde 3 thermisch angeregt werden und zum nächstgelegenen Potentialminimum tunneln. Hierbei ist R der Abstand zum nächstgelegenen Minimum und ΔE die entsprechende Aktivierungsenergie für den jeweiligen Hüpfen (beide Abbildungen nachgebildet aus [21]).

die für den Ladungstransport eine wichtige Rolle spielen, lassen sich etwa auf drei Temperaturbereiche aufteilen, wobei die Übergänge fließend sind. Im Bereich hoher Temperaturen dominiert der Ladungstransport in den delokalisierten Zuständen oberhalb der Beweglichkeitskante E_L^b im Bereich des Leitungsbandes. Damit ist der Transportmechanismus vergleichbar mit dem eines kristallinen Halbleiters im Bereich der Eigenleitung und kann durch Gleichung 2.19 beschrieben werden, da auch hier die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit vernachlässigbar gering ist. Im Bereich der Raumtemperatur nimmt die Besetzung der delokalisierten Zustände

2. Theoretische Grundlagen

oberhalb der Beweglichkeitskante mit sinkender Temperatur ab, sodass vermehrt nur noch lokalisierte Zustände belegt sind. Daher findet der Ladungstransport in erster Linie nur noch durch Sprünge der Elektronen und der Löcher zwischen benachbarten lokalisierten Zuständen statt. Aufgrund des besonderen Transportmechanismus spricht man in diesem Fall auch von sogenannter Hopping- oder Hüpfleitfähigkeit. Hierzu ist in Abbildung 2.8b ein Schema des Mechanismus abgebildet. Es zeigt den Potentialverlauf zwischen benachbarten Zuständen, die im Abstand R voneinander entfernt sind. Nimmt nun ein Elektron thermische Energie ΔE z.B. durch Elektron-Phonon-Stöße auf, so ist es in der Lage, zu einem benachbarten Zustand durch Überwindung eines Energieunterschieds zu tunneln. In diesem Fall würde dann beispielsweise ein Elektron durch die Aufnahme der thermischen Energie ΔE von Potentialmulde 3 zur nächstgelegenen Mulde 4 tunneln (vgl. Abbildung 2.8b). Im Vergleich zum Ladungstransport in delokalisierten Zuständen ist hier die Leitfähigkeit aufgrund der gestiegenen Beeinträchtigung der Beweglichkeit deutlich niedriger. Tunnelprozesse dominieren beim Elektronentransport im Bereich tiefer Temperaturen. Dort findet der Transport einerseits in vereinzelt Ausläufern von lokalisierten Bandzuständen und andererseits vor allem auch im Bereich von Defektzuständen nahe der Fermi-Energie (E_F) statt. Da bei tiefen Temperaturen die thermische Energie geringer ist, kann die Energiedifferenz ΔE für einen Sprung zu einem energetisch höheren Nachbarzustand kaum noch erreicht werden. Deshalb tunneln die Elektronen überwiegend nur noch zu Zuständen, die sich energetisch auf einem ähnlichen Niveau befinden, auch wenn sich diese räumlich weiter voneinander entfernt befinden. Im Beispiel aus Abbildung 2.8b würde das Elektron aus der Potentialmulde 3 dann vorzugsweise in Mulde 1 tunneln. Dieser Transportmechanismus wird daher auch als „Variable-range-hopping“ bezeichnet.

Eine mathematische Beschreibung der Leitfähigkeit lässt sich unter der Annahme einer nahezu konstanten Zustandsdichte $D(E_F)$ im Bereich des Fermi-Niveaus darstellen als [21]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}} \quad \text{mit} \quad T_0 \approx 2.1 \frac{\alpha^3}{D(E_F)k_B}. \quad (2.20)$$

Hierbei enthält die Größe T_0 mit $\alpha = 9/8\pi R^4 D(E_F)k_B T$ unter anderem die Zustandsdichte $D(E_F)$ und die Lokalisierungslänge R . Der Wert $1/4$ im Exponenten der Exponentialfunktion hängt auch von der Form der Defektzustandsdichte ab und setzt eine Dreidimensionalität der Probe voraus. Durch eine logarithmische

2.4. Leitfähigkeit kristalliner und amorpher Halbleiter

Auftragung von experimentell gemessenen Leitfähigkeitsmesswerten in Abhängigkeit von $T^{-1/4}$ würde sich dementsprechend ein linearer Zusammenhang ergeben. Da die Übergänge der verschiedenen Transportmechanismen fließend sind, lassen sich die Mechanismen insgesamt nur schwierig voneinander trennen.

3. Präparations- und Charakterisierungsmethoden

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den relevantesten experimentellen Präparations- und Charakterisierungsmethoden, die im Rahmen dieser Arbeit für die Herstellung und Untersuchung der Proben eine wichtige Rolle gespielt haben. Dazu gehören Beschichtungs- und Nachbehandlungsprozesse, die bei der Probenherstellung zum Einsatz gekommen sind. Des Weiteren wurde eine Vielzahl von Messmethoden eingesetzt, die eine umfassende Charakterisierung der Proben ermöglicht haben. Dazu gehören: Profilometriemessungen, Untersuchungen der Schichtmorphologie mit dem Rasterelektronenmikroskop, Röntgenanalysetechniken, optische Messmethoden und elektrische Leitfähigkeitsmessungen.

3.1. Beschichtungs- und Nachbehandlungsprozesse

3.1.1. Beschichtungsanlage Magnetron-Sputtern

Viele Beschichtungen, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, konnten mit Hilfe einer Co-Sputter-Beschichtungsanlage der Firma DREEBIT GmbH abgeschlossen werden (siehe Abbildung 3.1). Mit Hilfe dieser Anlage können bis zu drei Materialien gleichzeitig auf einer Fläche mit einem Radius von etwa 180 mm homogen ($\pm 5\%$ Schichtdickenabweichung) beschichtet werden.

Insgesamt besitzt die Anlage vier Magnetron-Sputterplätze, in denen scheibenförmige Targetmaterialien mit einem Durchmesser von 101 mm eingebaut werden können. Der Winkel der Magnetron-Sputterquelle zum Probenhalter kann dabei jeweils individuell eingestellt werden. Zwei dieser Plätze können im DC-Modus (engl. direct current) mit einer maximalen Leistung von jeweils 2000 W betrieben werden und sind nur für elektrisch leitfähige Targetmaterialien geeignet. Die anderen zwei Plätze werden im RF-Modus (engl. radio frequency) mit einer maximalen Leistung von

3. Präparations- und Charakterisierungsmethoden

1000 W betrieben und sind zusätzlich auch für elektrisch isolierende Targetmaterialien verwendbar. Bei der RF-Sputtermethode wird eine hochfrequente Wechselspannung mit einer Frequenz von 13.56 MHz angelegt, um die elektrischen Ladungsträger im Plasma zu beeinflussen. Die Leistung wird dabei über eine sogenannte RF-Matchbox angepasst. Als Prozessgas wird Ar verwendet, welches an zentraler Stelle über einen Mass Flow Controller (MFC) direkt in die Prozesskammer eingeleitet wird. Jede Sputterquelle besitzt eine MFC-gesteuerte Gaszuleitung, die eine kontrollierte Versorgung mit den Reaktivgasen O_2 , N_2 , H_2 oder CH_4 ermöglicht. Die Steuerung der Reaktivgasflüsse kann manuell oder auch mit Hilfe des PEM-Systems (engl. plasma emission monitoring) PLASUS EMICON SA der Firma PLASUS GmbH erfolgen. Hierzu ist ein Lichtwellenleiter seitlich über eine Rohrverbindung am „Schornstein“ jeder Sputterquelle montiert, der das Plasmalicht in ein Spektrometer weiterleitet (siehe Abbildung 3.2). Mit Hilfe der dazugehörigen PLASUS EMICONSA Manager Software kann die Intensität der einzelnen Spektrallinien analysiert werden.

Hierbei ist es möglich, über die Intensität einzelner oder mehrerer Spektrallinien den Fluss des Reaktivgases am MFC zu steuern, um unter konstanten und kontrollierbaren Plasmabedingungen Beschichtungen durchzuführen.

Die maximale Substrattemperatur kann während der Beschichtung über eine Heizspirale, die sich direkt unter dem Probenhalter befindet, auf bis zu $300\text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt werden. Des Weiteren ermöglicht die Anlage eine In-situ-Ellipsometriemessung der optischen Schichteigenschaften. Realisiert wird dies über das In-situ-Ellipsometer SE850 der Firma SENTECH instruments GmbH, welches unter einem festen Winkel von 70° auf die Probenoberfläche einstrahlt. Über ein integriertes FTIR-Spektrometer (Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer) in Kombination mit

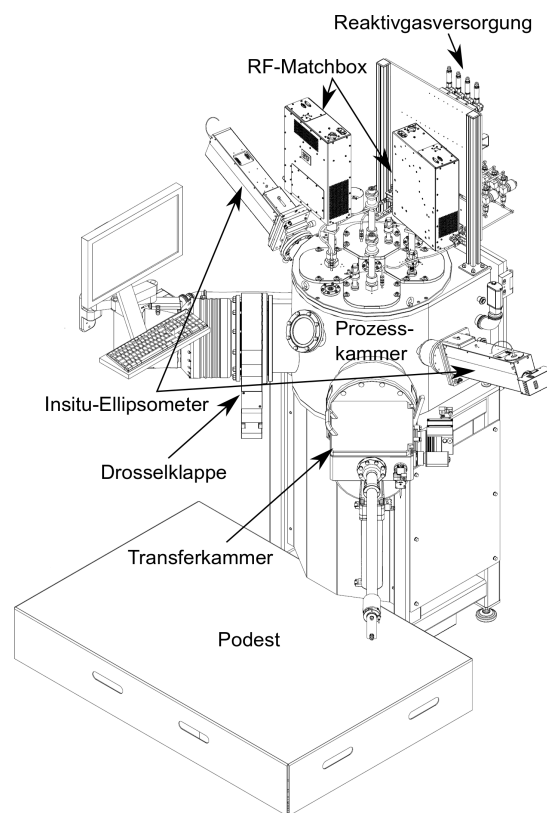


Abb. 3.1.: Aufbau der Co-Sputteranlage der Firma Dreebit GmbH (entnommen aus [22]).

einer Halogen- und Deuteriumlampe lässt sich ein großer Wellenlängenbereich von 240 nm bis 3500 nm abdecken. Die dazugehörige SpectraRay/4 Software ermöglicht eine messdatenbasierte Erstellung eines optischen Schichtmodells zur Ermittlung der optischen Konstanten n und k , sodass beispielsweise eine In-situ-Kontrolle der Schichtdicke durchgeführt werden kann.



Abb. 3.2.: Fotoaufnahme vom Inneren der Prozesskammer der Co-Sputteranlage der Firma DREEBIT GmbH, ©ISFH (Foto von Salzmann Fotografie).

Für die Qualität der abgeschiedenen Schichten bzw. Schichtsysteme spielt die Homogenität der Schichtdicke immer wieder eine zentrale Rolle. Daher wurde zu Beginn an jedem Magnetron eine Homogenitätsuntersuchung für zwei verschiedene Winkelstellungen der Sputterquellen durchgeführt. Da die absolute Schichtdicke nicht im Fokus steht, sondern nur die relative Verteilung der Schichtdicke über eine möglichst große Fläche, wurde die Untersuchung mit Hilfe einer weniger zeitintensiven Widerstandsmessung durchgeführt. Hierbei erfolgte die Messung des charakteristischen elektrischen Widerstands ρ_{el} einer dünnen Schicht auf Glas mit Hilfe der Vier-Punkt-Methode nach Smits [23]:

$$\rho_{el} = \rho_s d = \frac{V}{I} d \frac{\pi}{\ln 2} F\left(\frac{d}{s}\right), \quad (3.1)$$

wobei ρ_s der Schichtwiderstand, d die Schichtdicke, V die Spannung, I der Strom und $F\left(\frac{d}{s}\right)$ ein Korrekturfaktor ist, der von der Schichtdicke d und vom Abstand $s = 1$ mm der Kontakte auf der Probe abhängig ist. Für $\frac{d}{s} < 0.4$ gilt $F\left(\frac{d}{s}\right) \approx 1$.

3. Präparations- und Charakterisierungsmethoden

Aus Gleichung 3.1 geht für die Schichtdicke hervor:

$$d \propto \frac{1}{\rho_s}. \quad (3.2)$$

Für die Messung des Schichtwiderstands wurde jeweils eine 15.7 cm x 15.7 cm große Glasprobe mit einer ca. 100 bis 300 nm dicken Al-Schicht beschichtet. Die Rotation des Probentellers betrug während der Beschichtung etwa 13 U/Min. Die Messung erfolgte entlang der Diagonalen im Abstand von einem Zentimeter. An jeder Position wurde der Schichtwiderstand vier mal gemessen.

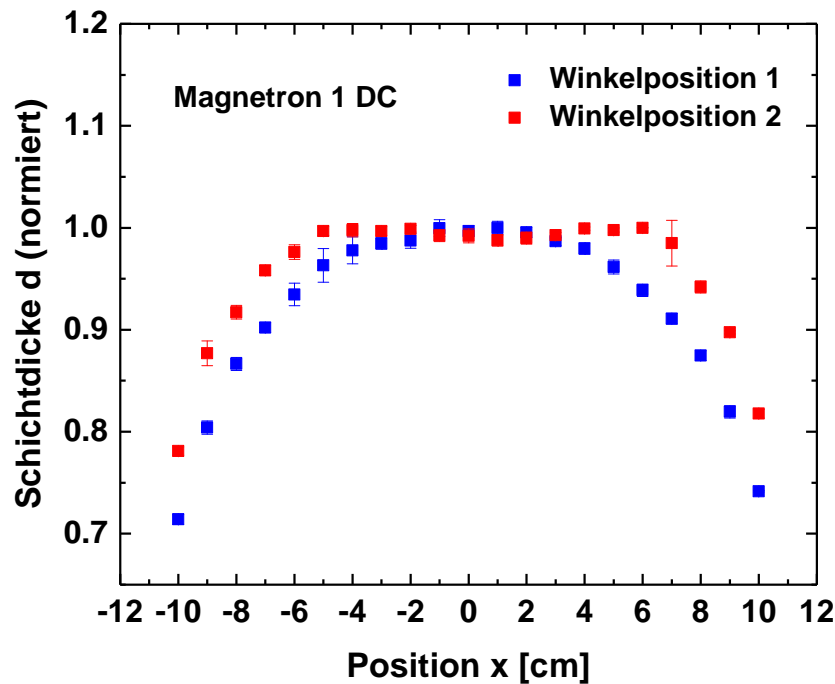


Abb. 3.3.: Normierte Schichtdicke in Abhängigkeit der Position ausgehend vom Mittelpunkt des Probentellers zur Bestimmung der Homogenität an Magnetron 1.

Die Ergebnisse der Homogenitätsuntersuchung an Magnetron 1 sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Der Verlauf der normierten Schichtdicke an Winkelposition 1 (blaue Messpunkte) zeigt vom Mittelpunkt nach außen einen früheren Abfall der Schichtdicke als bei der Winkelposition 2 (rote Messpunkte). Daher wurde jedes Magnetron auf die Winkelposition 2 justiert.

Für die Beurteilung der Ergebnisse der Homogenitätsuntersuchung spielt die Anordnung der Proben auf dem Probenteller eine zentrale Rolle. Bis auf die Probengröße $10 \times 10 \text{ cm}^2$ können immer mehrere Proben kreisförmig auf dem rotierenden Probenteller angeordnet werden, wobei sich jeweils auch immer eine Probe in der Mitte

des Probentellers befinden kann. In Tabelle 3.1 sind nun die Radien des umhüllenden Kreises, in dem sich die Proben auf dem Probenteller befinden, dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei einer Probengröße von $5 \times 5 \text{ cm}^2$ Abweichungen in der Schichtdicke von bis zu 10% auftreten können.

Probenteller	Radius [cm]
2.5 cm x 2.5 cm	5.75
5 cm x 5 cm	8.75
10 cm x 10 cm	7.0

Tab. 3.1.: Die Länge der Radien des umhüllenden Kreises der Proben auf dem Probenteller zur Beurteilung der Homogenitätsuntersuchung.

3.1.2. PECVD-Beschichtungsanlage

Die PECVD-Beschichtungsanlage (engl. plasma-enhanced chemical vapor deposition) dient zur Herstellung von hydrophoben oder hydrophilen Antireflex- bzw. Korrosionsschutzschichten. Das Herzstück dieser Anlage ist eine COPRA DN401 Plasmastrahlquelle, die über einen Hochfrequenz-Generator mit einer Anregungsfrequenz von 13.56 MHz und einer maximalen Leistung von 2000 W betrieben wird. Für den Betrieb der Plasmaquelle kann das Prozessgas O_2 oder auch H_2 über einen MFC zugeführt werden. Für die Herstellung von SiO_x basierten Schichten wird der Precursor HMDSO (Hexamethyldisiloxan) in Kombination mit einem O_2 -Plasma eingesetzt. Das HMDSO-Molekül besteht aus zwei Si-Atomen, die durch ein O-Atom miteinander verbunden und zusätzlich mit jeweils drei Methygruppen verknüpft sind. Dabei wird das HMDSO als Reaktivgas mit Hilfe einer Ringgasdusche etwa 65 mm oberhalb des Probentellers eingebracht. Zusätzlich ermöglicht diese Anlage die Beschichtung von kohlenstoffhaltigen Schichten un-

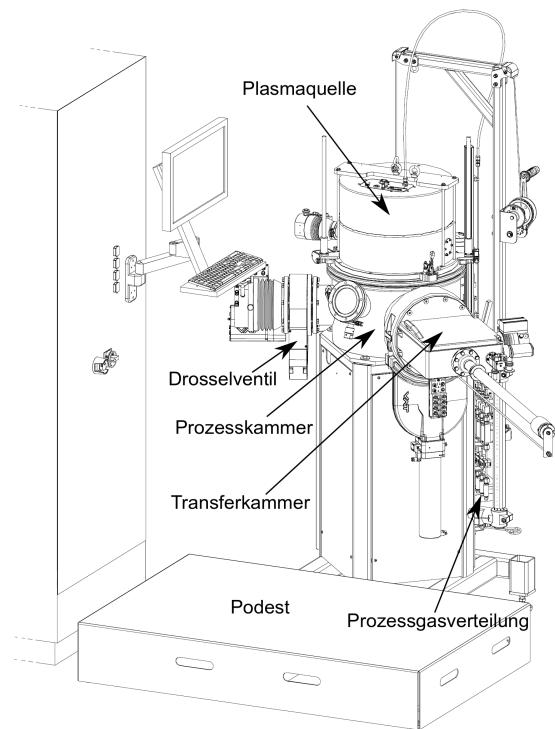


Abb. 3.4.: Aufbau der PECVD-Anlage der Firma Dreebit GmbH (entnommen aus [24]).

3. Präparations- und Charakterisierungsmethoden

ter Verwendung eines H_2 -Plasmas und dem Reaktivgas CH_4 . Die maximale Substrattemperatur, die bei einem Beschichtungsprozess eingestellt werden kann, beträgt bis zu $400^\circ C$. Hierbei wird die Substrattemperatur über eine direkt unterhalb des Probentellers gelegene Heizspirale in Kombination mit einem Temperatursensor innerhalb der Probentelleraufnahme mit einer PID-Regelung gesteuert. Der Probenteller ermöglicht die Aufnahme von bis zu $15.7 \times 15.7 \text{ cm}^2$ großen Proben.

3.1.3. Vakuum-Aufdampfanlage BAK 550

Die Vakuum-Aufdampfanlage BAK 550 der Firma BALZERS wurde im Rahmen dieser Arbeit zum thermischen Aufdampfen von MgF_2 -Antireflexschichten verwendet. Bei diesem Verfahren sorgt ein Elektronenstrahl für das thermische Verdampfen eines Feststoffes in einem temperaturstabilen Keramiktiegel. Das Aufdampfen erfolgte mit Hilfe eines leicht schräg angewinkelten und rotierenden Probenhalters, der sich in einer Höhe von etwa 60 cm oberhalb des Tiegels befindet. Die Kontrolle der aufgedampften Schichtdicke wurde dabei über ein Schwingquarz gesteuert.

3.1.4. Ofenprozesse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Ofenprozesse zur Nachbehandlung von Proben angewendet. Ein nachträgliches Tempern an Luft wurde dabei mit dem RTC Bandofen Model LA-310 der Firma Furnacepros (ehm. Radiant Technology Corporation) durchgeführt (siehe Abbildung 3.5). Der Bandofen verfügt über drei aufeinander folgende Heizzonen, bei denen jeweils individuell die Temperatur eingestellt werden kann. Jedoch wurden in den Experimenten dieser Arbeit alle Heizzonen auf dem selben Temperaturniveau betrieben. Das Getriebe vom Ofen ermöglicht dabei Bandgeschwindigkeiten von 2 bis 20 Inch pro Minute ($1 \text{ Inch} \hat{=} 2.54 \text{ cm}$). Hierdurch können Temperzeiten von etwa 90 bis 900 s erreicht werden. Der verwendete Temperaturbereich lag zwischen $350^\circ C$ und $550^\circ C$.

Für Temperprozesse, bei denen die Probe nicht durch Luft-Sauerstoff oxidiert werden sollte, wurde ein Vakuumofen der Firma Balzers eingesetzt. Ziel dieses Nachbehandlungsschritts ist es, die Kristallstruktur und damit auch die elektrischen und optischen Eigenschaften der Schichten durch ein gezieltes Erhitzen zu beeinflussen. Hierbei findet der Temperprozess bei einem voreingestellten Druck von ungefähr $2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ statt.



Abb. 3.5.: Fotoaufnahme des RTC Bandofens Model LA-310, der zum Tempern von Proben eingesetzt wurde.

3.1.5. Sulfurierungsprozess

Ein weiterer Nachbehandlungsprozess, der im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, ist eine Sulfurierung von Proben in einem Vakuumofen der Firma Balzers. Kernstück des Ofens ist der etwa 10 cm x 10 cm große Prozessraum, der aus zwei verschiedenen Graphitblöcken besteht und über Halogenlampen aufgeheizt wird.

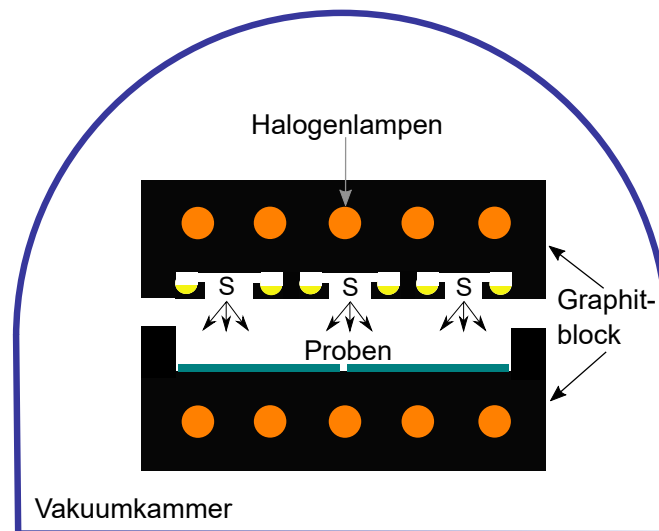


Abb. 3.6.: Schematischer Aufbau des Prozessraums vom Vakuumofen zur Sulfurierung der Proben.

3. Präparations- und Charakterisierungsmethoden

Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 3.6 der schematische Aufbau des Prozessraums im Querschnitt des Vakuumofens dargestellt. Im oberen Block befinden sich insgesamt sechs längliche Mulden, mit denen pulverförmiger Schwefel gleichmäßig eingebracht werden kann. Die Temperatur der Schwefelquellen kann dabei über die darüber befindlichen Halogenlampen gesteuert werden und wurde auf 150 °C eingestellt, sodass eine homogene Verdampfung des Schwefels, der eine Schmelztemperatur von etwa 115 °C [25] besitzt, über den gesamten Probenraum stattfinden kann. Im unteren Graphitblock befinden sich die Proben, die ebenfalls über Halogenlampen auf eine Temperatur von bis zu 600 °C aufgeheizt werden können. Bei einem typischen Sulfurierungsprozess in diesem Ofen werden die Proben für eine Dauer von etwa zwei Stunden auf ihrer jeweiligen Prozesstemperatur gehalten und sind einem maximalen Schwefelpartialdruck von etwa $8 \cdot 10^{-3}$ mbar ausgesetzt. Ein detaillierter zeitlicher Verlauf des Sulfurierungsprozesses ist in Abschnitt 6.3 in Abbildung 6.15 aufgeführt.

3.2. Profilometrie

Mit Hilfe des Oberflächenprofilometers Dektak 150 der Firma Veeco lässt sich die Dicke von dünnen Schichten messen. Das Herzstück des Gerätes ist dabei eine feine, dünne Messspitze, die mit einer Kraft von etwa 3 mN über eine Probenoberfläche fährt und dabei geringste Höhenunterschiede detektieren kann. Bei diesem Messprinzip werden durch mechanische Auf- und Abwärtsbewegungen der Messspitze in einem Differentialtransformator Stromsignale durch eine Spule erzeugt. Diese Stromsignale werden dann mit Hilfe der Dektak 150 Software (Version 9) in Höheninformationen transformiert und in Kombination mit der Scanlänge als ein entsprechendes Höhenprofil angezeigt. Hierbei können Höhenunterschiede von unter 10 nm mit einer Wiederholgenauigkeit von 0.6 nm detektiert werden [26].

Zur Bestimmung der Dicke einer Schicht, die auf einem möglichst glatten Substrat abgeschieden wird, ist es vor der Beschichtung nötig, einen Bereich des Substrates z.B. durch einen dünnen Kapton Klebebandstreifen abzudecken, um ein Höhenprofil zwischen Schichtoberfläche und unbeschichteter Substratoberfläche aufnehmen zu können. Hierzu ist in Abbildung 3.7 eine Beispielmessung eines aufgenommenen Grabenprofils dargestellt. Die Schichtdicke der vorderen Kante berechnet sich dabei aus der Differenz des gemittelten Höhenniveaus von der Schichtoberfläche (rot markierter Bereich) und der Substratoberfläche (grün markierter Bereich).

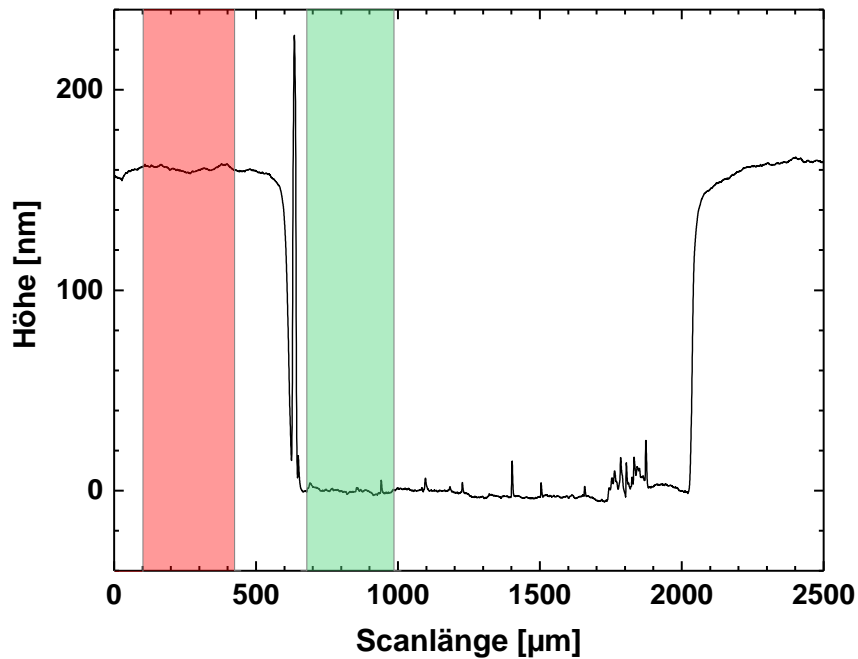


Abb. 3.7.: Beispiel eines mit dem Dektak 150 aufgenommenen Grabenprofils zur Bestimmung der Schichtdicke. Die Höhendifferenz der entsprechenden Kante berechnet sich aus der gemittelten Höhe des jeweilig farblich markierten Bereiches.

Um systematische Fehler zu minimieren, die beim Herunter- oder Herauffahren der Spitze an der vorderen bzw. hinteren Kante entstehen könnten, wurde jeweils die Schichtdicke der vorderen und hinteren Kante gemittelt. Um die Messunsicherheit der gemessenen Schichtdicke zu verkleinern, wurde insgesamt bei jeder Probe an sechs verschiedenen Stellen ein Grabenprofil aufgenommen. Mit Hilfe der ermittelten Schichtdicken konnte beispielsweise die Depositionsrate von verschiedenen Beschichtungsprozessen oder auch die spezifische Leitfähigkeit berechnet werden.

3.3. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops vom Typ S-4800 der Firma Hitachi wurden im Rahmen dieser Arbeit morphologische Untersuchungen von Probenoberflächen und Probenquerschnitten durchgeführt, um Aussagen zur Beschaffenheit von evtl. sichtbaren Schichtstrukturen treffen zu können.

Das Funktionsprinzip eines REMs basiert dabei auf einem fokussierten Elektronenstrahl, der in einer Vakuumkammer die Oberfläche einer elektrisch leitenden Probe in einem ausgewählten Bereich kontinuierlich abrastert. Der primäre Elektronenstrahl

3. Präparations- und Charakterisierungsmethoden

wird durch Feldemission von Elektronen aus einer Wolfram-Elektrode erzeugt. Über eine angelegte Hochspannung wird dieser Strahl beschleunigt und auf dem Weg zur Probe von einem elektromagnetischen Linsensystem fokussiert. Für die Arbeiten am REM S-4800 wurde in der Regel eine Beschleunigungsspannung von 2 kV und ein Emissionsstrom von 10 μA gewählt.

Trifft der Elektronenstrahl auf die zu untersuchende Probenoberfläche, so finden verschiedene Wechselwirkungen in Form von elastischen und inelastischen Streuprozessen statt. Der Streuprozess, der durch inelastische Stöße der Elektronen des Primärstrahls mit den gebundenen Elektronen der Atome innerhalb der Probe verursacht wird, spielt für die Detektion der Oberflächentopographie eine große Rolle. Dabei finden die inelastischen Stöße je nach Beschleunigungsspannung in einem oberflächennahen Volumen von etwa $\sim 1 \mu\text{m}^3$ statt und setzen neben Röntgenstrahlung eine Vielzahl von weiteren niederenergetischen Elektronen frei. Hierbei gelangen nur die oberflächennahen sogenannten Sekundärelektronen (SE) aus dem Material. Diese haben eine Materialaustrittstiefe von 5 bis 50 nm und besitzen Energien von weniger als 50 eV. Durch diese besonderen Eigenschaften erscheinen Oberflächensegmente der Probe, die dem Detektor zugewandt sind deutlich heller als abgewandte Oberflächensegmente. Auf diese Weise entsteht ein Oberflächenkontrast, der die Oberflächentopografie der Probe besonders effektiv widerspiegelt.

Die elastischen Stöße der Elektronen des Primärstrahls erfolgen durch eine Coulomb-Wechselwirkung mit den Ladungen der Atomkerne im Probenmaterial (Rutherford Streuung) [27]. Diese Art der Wechselwirkung sorgt für eine Rückstreuung der Primärelektronen, ohne dass diese dabei einen signifikanten Energieverlust erfahren ($< 1 \text{ eV}$). Diese sogenannten BSE (engl. backscattered electrons) haben somit Energien, die ähnlich wie der Primärelektronenstrahl im Bereich von einigen keV liegen. Da die BSE durch Wechselwirkung mit den Atomkernen hervorgerufen werden, ist die Anzahl der BSE bei Elementen mit höherer Ordnungszahl größer, als bei Elementen mit niedriger Ordnungszahl. Dementsprechend werden in einem REM-Bild Elemente mit hoher Ordnungszahl heller und mit niedriger Ordnungszahl dunkler dargestellt. Hierdurch entsteht ein sogenannter Materialkontrast, der qualitative Informationen über die chemische Zusammensetzung liefert.

Insgesamt ist das REM somit in der Lage, einen visuellen Eindruck von einer Probenoberfläche zu schaffen, der sowohl materialspezifische als auch topografiespezifische Informationen widerspiegelt. [28]

3.3.1. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Neben der Analyse der Topografie einer Probenoberfläche ermöglicht ein zusätzlich installierter Röntgendetektor EDAX der Firma Ametek am REM genaue Konzentrationsmessungen über die energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectoroscopi, EDX).

Dieses Verfahren basiert auf der Detektion von Röntgenstrahlen, die beim Auftreffen des fokussierten Elektronenstrahls auf eine Probenoberfläche entstehen. Beim Zusammenstoß der hochenergetischen Elektronen mit dem Probenmaterial sind die Elektronen des Primärstrahls in der Lage, gebundene Elektronen aus den inneren Schalen der Atome herauszuschlagen, da ihre kinetische Energie größer ist als die Bindungsenergie der gebundenen. Die hierbei entstehenden Leerstellen werden von Elektronen aus einer energetisch höher gelegenen Schale neu besetzt. Bei diesem Vorgang sendet das Elektron die frei werdende Energiedifferenz als charakteristische Röntgenstrahlung aus, die für jedes Element kennzeichnend ist und deren Intensität proportional mit der Anzahl der emittierenden Atome zunimmt [29].

Bei der Aufnahme eines EDX-Spektrums wurde eine Beschleunigungsspannung von 19 kV, ein Emissionsstrom von 20 μA und ein Arbeitsabstand zur Probenoberfläche von 15 mm eingestellt. Der EDX-Detektor misst die Intensität der Röntgenstrahlung in Abhängigkeit ihrer Energie. Hierbei lassen sich aus den energetischen Positionen und der jeweiligen Intensität der Röntgenstrahlung die Existenz verschiedener

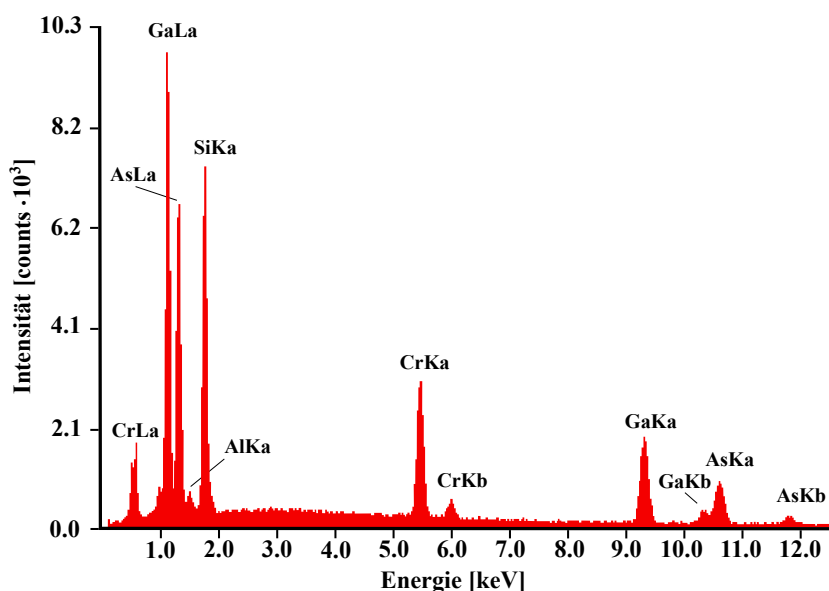


Abb. 3.8.: Beispiel eines aufgenommenen EDX-Spektrums einer dünnen CrSi_x -Schicht auf einem GaAs-Substrat.

3. Präparations- und Charakterisierungsmethoden

Elemente und deren Konzentration nachweisen. Ein Beispiel eines aufgenommenen EDX-Spektrums einer dünnen CrSi_x -Schicht auf einem GaAs-Substrat ist in Abbildung 3.8 dargestellt.

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit Hilfe der Software Genesis Spectrum der Firma EDAX INC. Mit Hilfe dieser Software kann eine quantitative Elementanalyse durchgeführt werden. Hierbei wird zur Berücksichtigung von Matrix-Effekten eine sogenannte ZAF-Korrektur angewendet, die zur Berechnung der einzelnen Elementkonzentrationen den Einfluss der Ordnungszahl (Z) auf die Generation von Röntgenstrahlung, der Absorption (A) der generierten Strahlung und der Röntgen-Fluoreszenz (F) berücksichtigt. Bei dieser quantitativen Analyse geht die Software von einer homogenen Verteilung der verschiedenen Atome im Medium aus. Ist dies nicht der Fall, wie beispielsweise bei einer dünnen Schicht auf einem Substrat (vgl. Abbildung 3.8), so kommt es zu einer fehlerhaften Auswertung. Daher sollte zur Bestimmung der Stöchiometrie einer Schicht die Anregung der Atome durch den Primärelektronenstrahl möglichst nur innerhalb der abgeschiedenen Schicht stattfinden, um den Einfluss des Substrates so gering wie möglich zu halten.

Zur Abschätzung der Eindringtiefe des Primärelektronenstrahls in das Schichtmaterial wurde das Monte-Carlo-Simulationsprogramm Casino (engl. monte Carlo Simulation of electroN trajectory in sOlids) verwendet, das von einem Forschungsteam unter der Leitung von Prof. Raynald Gauvin an der Sherbrooke-Universität in Québec (Canada) programmiert wurde. Dieses Programm ist speziell dafür entwickelt, Elektronentrajektorien in Festkörpern zu simulieren, um die Wechselwirkungen innerhalb des Festkörpers, die während einer REM- oder EDX-Analyse entstehen, besser verstehen zu können.

Die variablen Simulationsparameter, die für dieses Programm verwendet wurden, sind 200 Elektronen des Primärstrahls, eine Beschleunigungsspannung von 19 kV und die entsprechende Auswahl der jeweiligen Elemente des Substrats- bzw. Schichtmaterials. Ein beispielhaftes Simulationsergebnis von Elektronentrajektorien einer Probe ist in Abschnitt 6.2 in Abbildung 6.4 aufgeführt.

3.4. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray diffraction) wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Bestimmung der Mikrostruktur und zur Phasenanalyse von dünnen Schichten verwendet. Diese Messmethode nutzt die Beugung von monochromatischer Röntgen-

strahlung an periodischen Strukturen eines Kristallgitters aus, um Rückschlüsse auf die atomare Anordnung eines Kristalls zu ziehen. Die Streuung von Röntgenstrahlen findet hierbei an den Elektronen des Festkörpers statt. Diese wiederum bilden nach dem Bohrschen Atommodell eine Elektronenhülle um den Kern eines jeden Atoms. Eine Kristallstruktur besteht dabei aus einem sich periodisch wiederholenden Motiv, welches als sogenannte Basis in Form eines Atoms, Ions oder Moleküls einzeln oder in Gruppenform dargestellt werden kann. Werden die Basen durch einzelne Punkte entsprechend ihrer Position im Kristall angeordnet, so erhält man eine bildliche Darstellung des periodischen Gitters der Kristallstruktur. Trifft nun monochromatische Röntgenstrahlung mit der Wellenlänge λ auf einen Kristall, so dringen die Röntgenstrahlen in diesen ein und sind in der Lage durch Reflexion an den unterschiedlichen Gitterebenen miteinander zu interferieren (siehe Abbildung 3.9). Damit die reflektierten Strahlen konstruktiv interferieren, muss der Gangunterschied (gelb markierte Wegstrecke in Abbildung 3.9) zwischen den Röntgenstrahlen einem ganzen Vielfachen der Wellenlänge λ entsprechen. Mathematisch beschreiben lässt sich dies mit Hilfe der Braggschen Gleichung [30]:

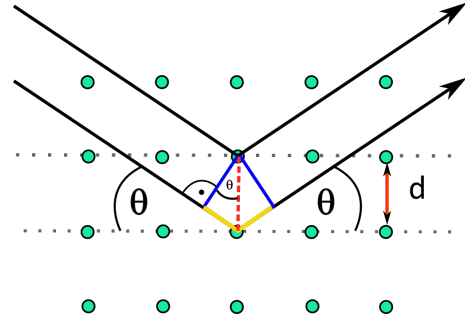


Abb. 3.9.: Skizze zur Bragg-Bedingung.

$$2d \sin \theta = n\lambda, \tag{3.3}$$

wobei d den Netzebenenabstand, θ den Einfallswinkel der Röntgenstrahlung und $n = 1, 2, 3, \dots$ die Beugungsordnung beschreibt. Ist die Braggsche Gleichung erfüllt, so tritt konstruktive Interferenz auf. Dabei hängt die Intensität des Reflexes sehr stark vom Strukturfaktor $F(hkl)$ des Materials ab. Dieser ist definiert als [30]:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi \cdot i(hx_j + ky_j + lz_j)}. \tag{3.4}$$

Hierbei ist f_j der Atomformfaktor des Atoms j , N die Anzahl der Atome pro Einheitszelle und (hkl) die entsprechenden Millerschen Indizes des Kristalls. Die Koordinaten x_j, y_j und z_j beschreiben die Position des Atoms j innerhalb des Koordinatensystems der Elementarzelle und stellen zusammen mit den Millerschen Indizes

3. Präparations- und Charakterisierungsmethoden

einen Bezug zur Kristallstruktur her. Die Intensität der Röntgenreflexe wird üblicherweise mit einem Röntgendiffraktometer in Bragg-Brentano-Geometrie gemessen (siehe Abbildung 3.10) und in Abhängigkeit des doppelten Winkels 2θ als sogenanntes Diffraktogramm aufgetragen.

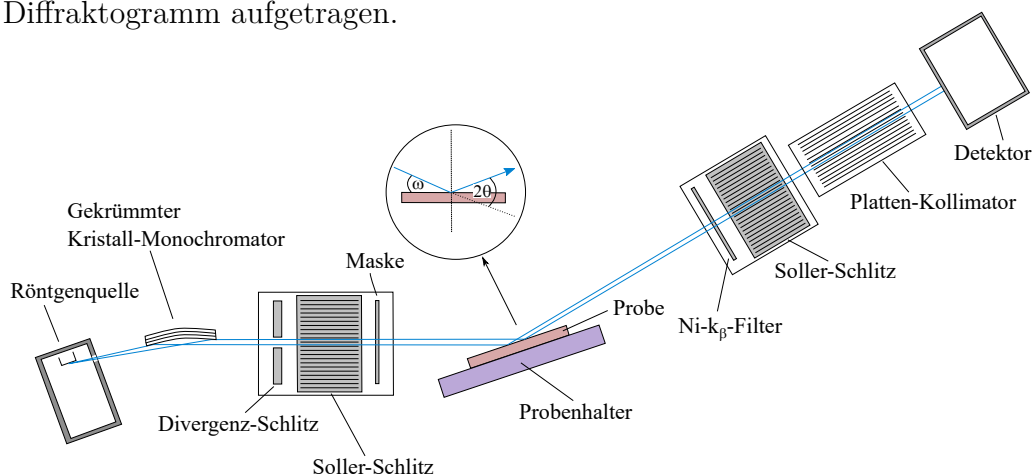


Abb. 3.10.: Schematische Darstellung des Strahlengangs in Bragg-Brentano-Geometrie.

Darüber hinaus wurde für die Analyse von dünnen Schichten auf einem Substrat die Röntgenbeugung unter streifenden Einfall durchgeführt (GIXRD, engl. grazing incidence X-ray diffraction). Hierbei wird der Primärstrahl unter einem konstanten, flachen Einstrahlwinkel ω eingestrahlt. Der Vorteil dabei ist, dass die Röntgenstrahlen einen längeren Weg innerhalb der dünnen Schicht durchlaufen und man somit mehr Beugungsinformationen aus der Schicht als vom Substrat erhält. Das hierbei aufgenommene Diffraktogramm einer idealen polykristallinen Probe unterscheidet sich von einer herkömmlichen Bragg-Brentano-Aufnahme nur im Intensitätsverhältnis der Reflexe [30].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Röntgendiffraktometer Empyrean Serie 2 von der Firma PANalytical B.V. benutzt, welches eine Cu-Anode zur Erzeugung der Röntgenstrahlung mit Wellenlänge von $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ verwendet. Als Substrat wurde jeweils ein einseitig polierter Si-Wafer in (100) Orientierung verwendet. Bei der GIXRD-Messung dünner Proben (50 - 200 nm) wurde ein fester Einstrahlwinkel von $\omega = 1^\circ$ und für dickere Proben (1 - 2 μm) ein Einstrahlwinkel von $\omega = 5^\circ$ eingestellt. Des Weiteren wurde zwischen Röntgenquelle und Probe ein Divergenz-Schlitz (1/8 Zoll), eine 10 mm Maske und ein Soller-Schlitz eingebaut. Auf der Seite des Detektors wurde ein Platten-Kollimator, ein Ni- k_{β} -Filter sowie ebenfalls ein Soller-Schlitz verwendet. Bei den Scaneinstellungen wurde ein Winkelbereich 2θ von 20° bis 90° in 0.02° Schritten mit einer Integrationszeit von 1.5 s pro Schritt gewählt.

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software HighScore Plus in der Version 3.0. Hierbei wurde auf die „Crystallography Open Database“ (COD) Stand Juli 2016 [32] zurückgegriffen.

3.5. Optische Messmethoden

3.5.1. Messungen mit dem Spektralphotometer

Mit einem Spektralphotometer kann eine Reflexions- oder Transmissionsmessung durchgeführt werden. Hierbei wird die Probe unter einem festen Einstrahlwinkel von einem Lichtstrahl einer definierten Wellenlänge beleuchtet und der Anteil der reflektierenden oder transmittierten Strahlung mit einem Detektor gemessen. Mit dem in dieser Arbeit verwendeten Spektralphotometer Cary 5000 der Firma Varian wurden in erster Linie Reflexionsmessungen durchgeführt, um beispielsweise mit Hilfe von Gleichung 2.4 in Abschnitt 2.1 den solaren Absorptionsgrad eines Absorbers zu bestimmen. Darüber hinaus konnten mit diesem Gerät ebenfalls Transmissionsmessungen von dünnen Schichten auf einem Glassubstrat gemacht werden.

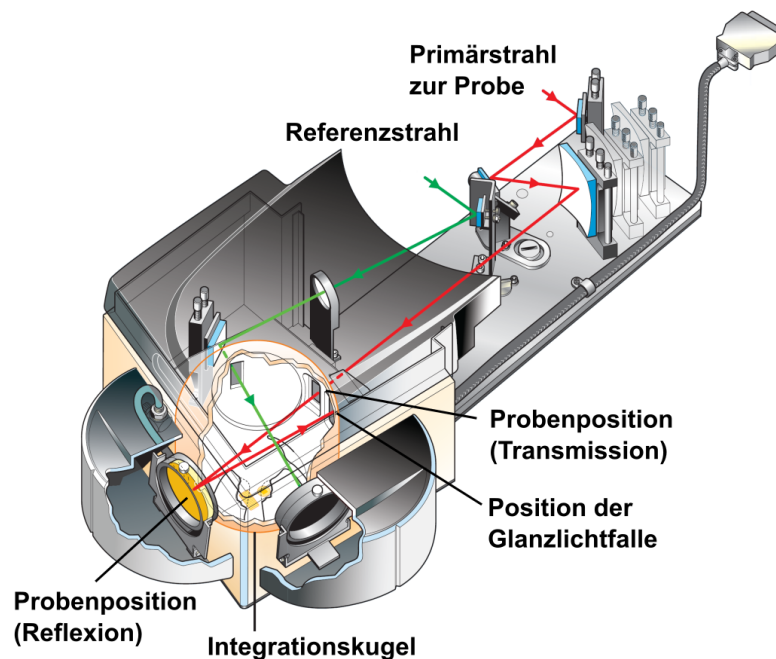


Abb. 3.11.: Skizze des Strahlengangs für Reflexions- und Transmissionsmessungen mit der Ulbrichtkugel am Cary 5000 (entnommen aus [33], verändert).

Die Messung der Reflexions- und Transmissionspektren erfolgte vom UV/VIS- bis

3. Präparations- und Charakterisierungsmethoden

zum NIR-Spektralbereich zwischen 250 nm und 2500 nm mit Hilfe einer PTFE-Integrationskugel (Ulbrichtkugel), die eine hemisphärische Reflexionsmessung von diffus und direkt reflektierenden Proben ermöglicht. In Abbildung 3.11 ist ein sogenanntes DRA-Zubehör (engl. diffuse reflectance accessory) dargestellt, welches eine Ulbrichtkugel enthält. Hierbei wird der Primärstrahl (rot) über verschiedene Spiegel unter einem Winkel von 8° bezüglich des Normalenvektors auf eine reflektierende Probenoberfläche gelenkt. Der direkt spiegelnde Anteil des Strahls kann dabei über eine Glanzlichtfalle aufgefangen werden. Der zweite Strahl ist ein Referenzstrahl, der auf ein diffus reflektierendes Standard (PTFE) gelenkt wird. Unter Verwendung eines spiegelnden und diffusen Standards in Kombination mit einer Glanzlichtfalle ist es jeweils möglich, den diffusen und direkten Anteil der Reflexion einer Probe zu bestimmen. Jedes Reflexionsspektrum wurde durch eine vorab gemessene 0%-Basislinie korrigiert. Zusätzlich ist es möglich, an der Probenöffnung der Ulbrichtkugel unter Verwendung einer 18 mm Blende eine Heizzelle zur Messung temperaturabhängiger Reflexionsspektren zu montieren (siehe Abschnitt 3.5.3).

3.5.2. Messungen mit dem FTIR-Spektrometer

Zur Messung von Reflexions- und Transmissionsspektren im mittleren Infrarotbereich zwischen $2\ \mu\text{m}$ und $17\ \mu\text{m}$ wurden die FTIR-Spektrometer (Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer) Equinox 55 und Vertex 70 der Firma Bruker verwendet. Das Herzstück eines FTIR-Spektrometers ist ein Infrarot-Interferometer, welches ein Interferogramm der zu messenden Probe aufzeichnet und durch eine Fourier-Transformation das Reflexions- oder auch Transmissionsspektrum berechnet.

Ähnlich wie beim Spektralphotometer Cary 5000 finden die Messungen mit Hilfe einer Integrationskugel statt, die in diesem Fall mit Gold beschichtet ist. Die Detektion der reflektierten bzw. transmittierten Strahlung erfolgt dabei mit einem MCT-Detektor (engl. Mercury Cadmium Telluride), der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird und sich direkt an der Integrationskugel befindet. Der Einstrahlwinkel des Infrarotstrahls bei der Reflexionsmessung beträgt 13° bezüglich des Normalenvektors der Probenoberfläche. In Kombination mit einem diffusen und spiegelnden Standard sowie einer Glanzlichtfalle lässt sich hierbei zusätzlich der diffuse und direkte Reflexionsanteil bestimmen. Bei allen Messungen wurde die Ulbrichtkugel mit einem Stickstofffluss von 2.5 bis 3 l/min gespült und eine Wartezeit von 5 Minuten eingestellt, um atmosphärische Störungen zu minimieren. Die Messung der 0%-Basislinie konnte in den jeweiligen Reflexionsspektren mit berücksichtigt werden. Insgesamt

dienen die Reflexionsspektren auch als Grundlage für die Bestimmung des Emissionsgrades, der nach Gleichung 2.7 in Abschnitt 2.1 im Wellenlängenbereich zwischen $2.5\ \mu\text{m}$ bis $50\ \mu\text{m}$ berechnet wird. Da der maximale Wellenlängenbereich nur bis maximal $17\ \mu\text{m}$ reichte, wurde bei der Berechnung des Emissionsgrades der Mittelwert der Reflektivität im Wellenlängenbereich zwischen $14.5\ \mu\text{m}$ und $17\ \mu\text{m}$ bestimmt und bis $50\ \mu\text{m}$ extrapoliert.

3.5.3. Temperaturabhängige Reflexionsmessungen

Zur Bestimmung des temperaturabhängigen Emissionsgrades oder Absorptionsgrades werden temperaturabhängige Reflexionsmessungen am FTIR und Spektralphotometer mit einer speziell angefertigten Heizzelle durchgeführt, die eine Probe der Größe $25 \times 25\ \text{mm}^2$ auf einem metallischen Heizblock ansaugt und von Raumtemperatur ($20\ ^\circ\text{C}$) auf eine Temperatur von bis zu $250\ ^\circ\text{C}$ aufheizen kann. Die Abbildung 3.12a zeigt eine Fotoaufnahme der Heizzelle ohne Probenblende. Der Probensockel ist dabei thermisch durch einen Spalt vom Außengehäuse entkoppelt. Ein zusätzlicher Kühlkreislauf hält dabei das Außengehäuse auf einer konstant niedrigen Temperatur. Um eine Erwärmung der Ulbrichtkugeln zu vermeiden, wurden diese direkt kontinuierlich mit 2.5 bis 31/min Stickstoff gespült.

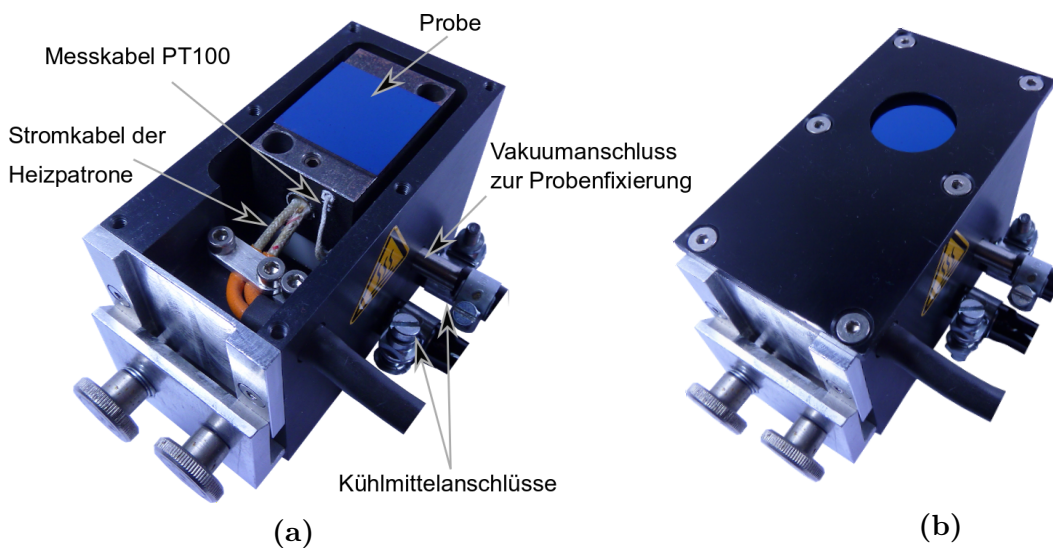


Abb. 3.12.: Fotoaufnahme von der Heizzelle ohne (a) und mit Probenblende (b).

Die Abbildung 3.12b zeigt die Heizzelle inklusive Probenblende mit einer $20\ \text{mm}$ Öffnung, die während einer Messung direkt an die Integrationskugel andockt. Zwischen Probenblende und Probenoberfläche befindet sich je nach Dicke der Probe ein kleiner

3. Präparations- und Charakterisierungsmethoden

Spalt von bis zu 2 mm. Untersuchungen haben gezeigt, dass der dadurch potentiell entstehende Reflexionsverlust für spiegelnde Proben vernachlässigbar klein ist. Aus diesem Grund wurden nach Möglichkeit nur glatte und spiegelnde Proben mit einem hohen direkten Reflexionsanteil verwendet, um einen potentiell möglichen Verlust von diffusen Reflexionsanteilen zu vermeiden. Bei den Messungen mit der Heizzelle wurde jeweils ein spiegelnder Standard und eine 0% Basislinie aufgenommen. Nach Erreichen der jeweiligen Probentemperatur wurde vor dem Starten einer Reflexionsmessung eine Wartezeit von etwa 2 Minuten berücksichtigt, um eine homogene Temperaturverteilung zu gewährleisten.

3.5.4. Spektroskopische Ellipsometrie

Die winkelvariierende spektroskopische Ellipsometrie (engl., VASE - Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry) ermöglicht die Bestimmung des komplexen Brechungsindex n und des Extinktionskoeffizienten k einer Materialoberfläche. Bei der Analyse von dünnen Schichten bzw. Schichtsystemen auf einem Substrat ist es zusätzlich möglich, die Schichtdicke d der Einzelschichten zu bestimmen.

Das Messprinzip beruht darauf, dass die Änderung des Polarisationszustands eines Lichtstrahls einer bestimmten Wellenlänge vor und nach der Reflexion einer Probe erfasst wird. Hierbei wird für gewöhnlich linear polarisiertes Licht eingestrahlt, welches nach der Reflexion entsprechend der Fresnel'schen Gleichungen elliptisch polarisiert wird (siehe Abbildung 3.13).

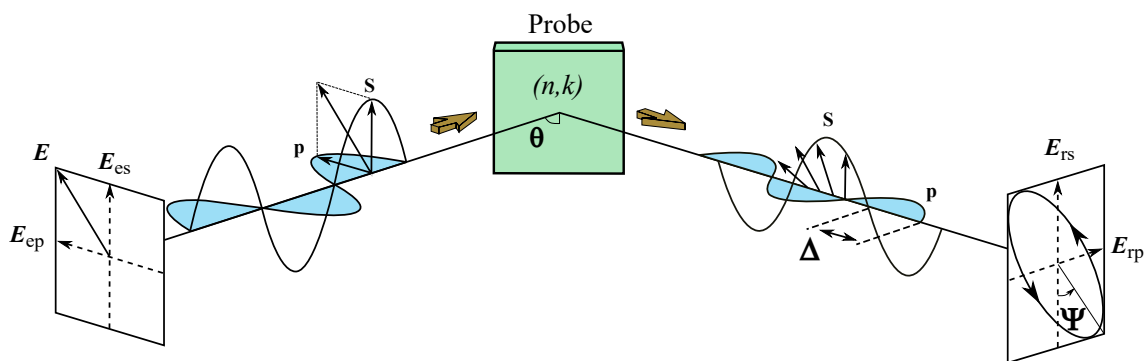


Abb. 3.13.: Schematische Darstellung des Messprinzips der spektroskopischen Ellipsometrie (Abbildung nachgebildet aus [34]).

Gemessen werden dabei die Größen Ψ bzw. Δ , die zum einen den Arkustangens des Amplitudenverhältnisses und zum anderen die Phasendifferenz zwischen dem parallel (p) und senkrecht (s) polarisierten Anteil des Lichtstrahls im Bezug zur Einfallsebene widerspiegeln. Der Polarisationszustand des Lichtstrahls ist beim Auftreffen

auf die Probenoberfläche bekannt und wird nach der Reflexion an der Probe gemessen [35].

Der Parameter Ψ wird dabei in erster Linie durch den Brechungsindex n beeinflusst, wohingegen Δ eher von der Absorption des Lichtes in Form des Extinktionskoeffizienten k gesteuert wird. Die physikalischen Messgrößen Ψ und Δ werden dabei durch das Verhältnis der komplexen Fresnel-Reflexionskoeffizienten r_p für p- und r_s für s-polarisiertes Licht definiert [34]:

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} = \left(\frac{E_{rp}}{E_{ep}} \right) / \left(\frac{E_{rs}}{E_{es}} \right). \quad (3.5)$$

Die Koeffizienten r_p und r_s können dabei jeweils durch das Verhältnis von reflektierter („r“) zu eingestrahelter („e“) Komponente des elektrischen Feldvektors E ausgedrückt werden. Die Quotienten der elektrischen Feldvektoren können dabei als komplexwertig aufgefasst werden, da sie noch die Phasenverschiebung enthalten.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten Ellipsometriemessungen von dünnen Schichten im UV/VIS- und NIR-Spektralbereich von 240 nm bis 1700 nm mit dem Ellipsometer M2000UI der Firma J. A. Woolam Co., Inc. gemacht werden. Für den Spektralbereich der mittleren Infrarotstrahlung von 1.6 μm bis 38 μm wurde das IR-VASE-Ellipsometer der selben Firma verwendet. Die Ellipsometriemessungen an dünnen Schichten wurde unter Verwendung von einseitig polierten Si-Substraten mit rauher Rückseite durchgeführt, um möglichst wenig Signal durch die Rückseitenreflektion zu erhalten. Die Messungen wurden in einem Winkelbereich zwischen 40° und 80° in 10° Schritten durchgeführt.

Nach der winkelabhängigen Messung von Ψ und Δ wurden die Daten mit Hilfe der Auswertesoftware WVASE weiter verarbeitet. Hierbei konnten zusätzlich vorhandene Transmissions- oder auch Reflexionsmessungen der Probe integriert werden. Durch ein spezielles Optimierungsverfahren können dabei die Messdaten auf der Basis eines optischen Modells approximiert werden, um den Brechungsindex n und Extinktionskoeffizienten k zu extrahieren. Beim Anfitzen der Messdaten durch das optische Modell wurden verschiedene Oszillatoren zur Beschreibung von Interbandabsorptionen verwendet. Dazu gehören beispielsweise Gauß-, Lorentz-, Gauß-Lorentz- oder auch Tauc-Lorentz-Oszillatoren. Zur Beschreibung der Absorption durch freie Ladungsträger konnte eine Drude-Term verwendet werden.

Nach Ermittlung der optischen Daten n und k einer Schicht war es mit Hilfe der Software WVASE möglich, zusätzlich Reflexionssimulationen durchzuführen. Hier-

3. Präparations- und Charakterisierungsmethoden

bei konnte beispielsweise das Schichtmodell eines Solarabsorbers bezüglich seiner Reflexionseigenschaften optimiert werden, sodass vor der experimentellen Umsetzung eines Schichtsystems eine optimierte Kombination der einzelnen Schichtdicken bestimmt werden konnte.

3.6. Temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeitsmessungen

Wie bereits in Abschnitt 2.3 beschrieben, ist eine temperaturabhängige Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit ein wichtiges Instrument zur Beurteilung thermochromer Eigenschaften eines Materials. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ lässt sich dabei aus dem reziproken Wert des spezifischen Widerstands ρ_{el} einer Schicht bestimmen:

$$\sigma = \frac{1}{\rho_{\text{el}}}. \quad (3.6)$$

Der spezifische Widerstand wiederum kann mit Hilfe der Vier-Spitzen-Methode ermittelt werden. Für den Fall, dass die Schichtdicke d viel dünner ist als der Spitzenabstand s ($\frac{d}{s} < 0.4$) kann der spezifische Widerstand für eine unendlich ausgedehnte Probe nach Smits [23] berechnet werden aus:

$$\rho_{\text{el}} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} d = 4.532 \frac{V}{I} d, \quad (3.7)$$

wobei V die gemessene Spannung und I der eingeprägte Strom ist. Da die Spannung bei der Durchführung der Messung jeweils etwa mittig auf einer $50 \times 50 \text{ cm}^2$ großen Probe gemessen wurde, ist nach Smits [23] ein weiterer Korrekturfaktor von 0.996 (Tabellenwert für $\frac{a}{s} = 40$) zu berücksichtigen, der die Kantenlänge a einer quadratischen Probe im Verhältnis zum Abstand der einzelnen Spitzen $s = 1 \text{ mm}$ mit einbezieht.

Die Temperatursteuerung bei der experimentellen Messung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte dabei mit dem Kryostaten Cryodyn 91 der Firma Alma Mater Electronics. Dieser Kryostat ermöglicht durch eine präzise Temperaturregelung, die mit flüssigem Stickstoff und einem Heizelement arbeitet, eine Regulierung der Proben temperatur von 80 K bis etwa 500 K. Die Probe befindet sich dabei in einer Vakuumkammer unter einem Feinvakuum von etwa 1 mbar auf einem Probenhalter

3.6. Temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeitsmessungen

aus Metall, damit die Kondensation von Luftfeuchtigkeit oder eine Oxidation der Probenoberfläche verhindert werden kann. Um den elektrischen Einfluss vom Probenhalter und Substrat auf die Spannungsmessung zu minimieren, wurden die zu untersuchenden Schichten auf einem elektrisch isolierenden Glassubstrat abgeschieden. Die Vierspitzenmessung erfolgte mit einem Macor/Glas Vier-Punkt-Messkopf der Firma Jandel Engineering LTD. Hierbei wird über die äußeren Spitzen ein Strom im mA -Bereich mit Hilfe der Stromquelle Model 236 der Firma Keithley Instruments eingepreßt. An den beiden inneren Spitzen wird die Spannung über das Voltmeter Model 6517B der Firma Keithley Instruments gemessen, welches einen Messbereich von $1\ \mu V$ bis $210\ V$ abdecken kann.

Eine Automatisierung des Messplatzes konnte im Rahmen einer Bachelorarbeit von Reifenrath [36] realisiert werden. Hierbei wurde ein LabVIEW basiertes Steuerungsprogramm entwickelt, das die einzelnen Mess- und Steuerungsgeräte jeweils über eine IEEE-488-Schnittstelle ansteuert. Die graphische Benutzeroberfläche des Programms ermöglicht eine manuelle Steuerung des Temperaturreglers, des Voltmeters und der Stromquelle oder eine vollautomatisierte Steuerung, die für eine selbstständige Aufnahme einer ganzen Messreihe sorgt.

Bei der Messreiheneinstellung wurde eine empirisch ermittelte Wartezeit von 5 Minuten nach Erreichen der Soll-Temperatur eingestellt, die für eine möglichst homogene Temperaturverteilung innerhalb der Probe sorgt. Die Temperaturrampe zum Anfahren der einzelnen Temperaturintervalle wurde auf $250\ mK/s$ gesetzt. In der 30s andauernden Messzeit pro Temperaturschritt wird jeweils der Spannungsoffset, die gemittelte Temperatur und der mittlere Spannungsmesswert aufgenommen, der aus 107 Spannungsmesswerten unter konstantem Stromfluss ermittelt wurde. Die Messunsicherheit der spezifischen Leitfähigkeit berechnet sich gemäß der Fehlerfortpflanzung mit Hilfe der jeweiligen Standardabweichung der gemittelten Spannung, der Schichtdicke und dem gerätespezifischen Messfehler der Stromquelle von $\pm(0.1\%+20\ \mu A)$.

4. Das Lambda/4-Konzept

Eine sehr effektive Möglichkeit, um eine temperaturabhängige Reflektivität im infraroten Spektralbereich eines Solarabsorbers herbeizuführen, bietet das sogenannte Lambda/4-Konzept. Die physikalische Funktionsweise beruht dabei auf einem temperaturabhängigen Absorptions- und Antireflexmechanismus, der durch die Leitfähigkeitsänderung eines thermochromen Materials in einem bestimmten Wellenlängenbereich hervorgerufen wird (siehe auch Abschnitt 2.3).

Trifft eine elektromagnetische Welle einer bestimmten Wellenlänge λ (beispielsweise $7\ \mu\text{m}$) auf ein metallisches Al-Substrat, so bildet das E-Feld an der Metalloberfläche einen Knotenpunkt und im Abstand d von $\lambda/4$ ein Maximum (siehe Abbildung 4.1a). Im Maximum reagiert das E-Feld besonders sensitiv auf die Absorption durch frei bewegliche Ladungsträger, sodass eine dünne thermochrome Schicht, wie beispielsweise VO_2 , auf dieser Position sehr effektiv eingesetzt werden kann. Im kalten Zustand hat das thermochrome Material eine geringe Leitfähigkeit, sodass diese Schicht im Bereich der Infrarotstrahlung von $7\ \mu\text{m}$ transparent erscheint.

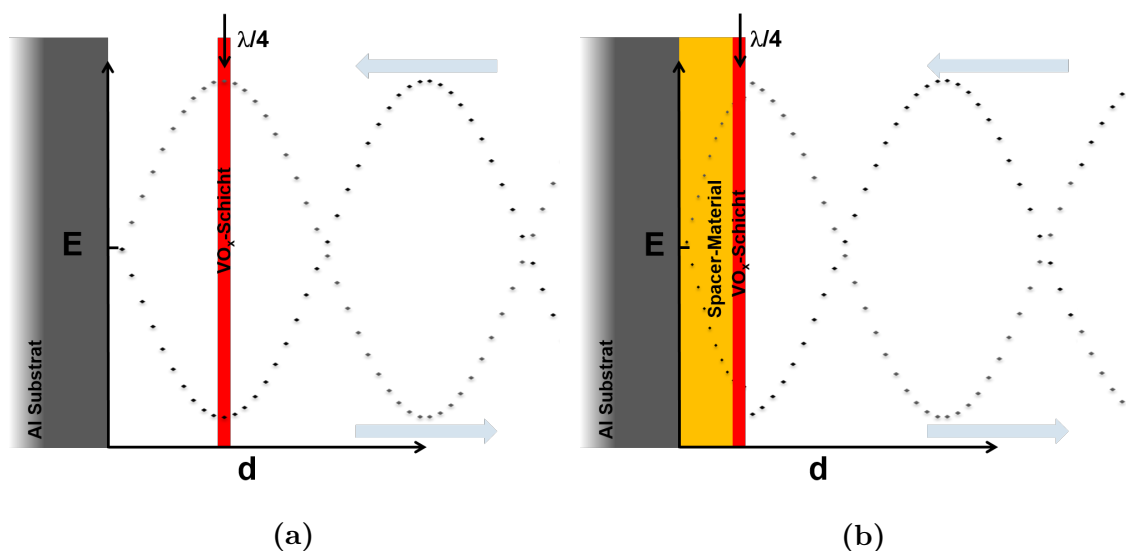


Abb. 4.1.: Schemazeichnung zur Erklärung des Lambda/4-Konzeptes.

4. Das Lambda/4-Konzept

Im heißen Zustand hingegen sorgt eine erhöhte Leitfähigkeit der Schicht für eine verstärkte Absorption der Infrarotstrahlung, da sich der Extinktionskoeffizient k und der Brechungsindex n des Materials ändern. Gleichzeitig sorgt eine Phasenverschiebung für eine Antireflexwirkung, die durch den Gangunterschied ($2nd = \lambda/2$) der reflektierten Strahlen von Schicht- und Substratoberfläche hervorgerufen wird und zu einer destruktiven Interferenz führt, die eine Verringerung bzw. Auslöschung des reflektierten Strahls zur Folge hat.

Ein wichtiger Baustein bei diesem Konzept ist dabei die sogenannte Spacer-Schicht, die eine sehr geringe Extinktion und damit eine hohe Transparenz im infraroten Spektralbereich besitzen muss. Diese sorgt für den korrekten Abstand der thermochrom schaltenden Schicht zum Substrat, sodass beide Schichten in etwa eine optische Dicke von $\lambda/4$ bilden (siehe Abbildung 4.1b). Zusätzlich hat die Spacer-Schicht die Aufgabe möglichst viel Solarstrahlung zu absorbieren.

Der wesentliche Unterschied zu einer dicken thermochromen Einzelschicht auf einem Al-Substrat ist, dass beim $\lambda/4$ -Konzept eine evtl. nicht ganz perfekte IR-Transparenz des thermochromen Materials im kalten Zustand oder auch ein zu hoher bzw. niedriger Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit im heißen Zustand durch eine entsprechende Anpassung der Dicke der thermochromen Schicht in einem gewissen Maße ausgeglichen werden kann, ohne dabei die optimale Gesamtschichtdicke von $\lambda/4$ verändern zu müssen.

Für die experimentelle Umsetzung des $\lambda/4$ -Konzeptes wurde VO_2 als thermochrom schaltende Schicht eingesetzt. Es ist eines der bekanntesten und meist untersuchten thermochromen Materialien. Bereits im Jahre 1956 konnte Morin [37] einen Metall-Isolator-Übergang von VO_2 feststellen, der mit einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit von über zwei Größenordnungen einher geht. Der Phasenübergang erster Ordnung findet mit Änderung der Kristallstruktur bei einer kritischen Übergangstemperatur ϑ_c von etwa $\sim 68^\circ\text{C}$ statt [38]. Die kritische Übergangstemperatur lässt sich beispielsweise durch W-Dotierung erniedrigen [39] oder auch durch eine Ge-Dotierung erhöhen [40].

Erste Untersuchungen, die das $\lambda/4$ -Konzept in Kombination mit VO_2 zur Schaltung der Emissivität im thermischen Infrarotbereich nutzen, wurden im Jahre 2013 von Hendaoui et al. in [41] und [42] veröffentlicht. Sie nutzten dabei eine ~ 850 nm dicke SiO_2 Spacer-Schicht und eine ~ 30 nm dünne VO_2 Schicht, die bei einer Substrattemperatur von 500°C mit Hilfe der gepulsten Laserdeposition mit O_2 als Reaktivgas hergestellt wurde. Als potentiell Anwendungsbereich wurde dabei die Raumfahrt

vorgesehen. Auch Wang et al. [13] konnten im Jahre 2015 auf diesem Anwendungsgebiet Ergebnisse mit einer infrarot-transparenten HfO_2 als Spacer-Schicht in Verbindung mit einer dünnen VO_2 -Schicht veröffentlichen. Hierbei wurde eine 800 nm dicke HfO_2 -Schicht mit Hilfe der Elektronenstrahlverdampfung abgeschieden und eine VO_2 Schicht durch einen reaktiven Magnetron-Sputterprozess bei einer Substrattemperatur von 460 °C hergestellt.

Erste experimentelle Studien des $\lambda/4$ -Konzeptes auf dem Anwendungsgebiet von thermochromen Solarabsorbern wurden in der Dissertation von Pazidis [12] veröffentlicht. Sie nutzte dabei TiO_x als Spacer-Material in Kombination mit einer dünnen VO_2 Schicht, die durch eine nachträgliche Oxidation von einer dünnen V-Schicht auf einer Heizplatte hergestellt wurde.

Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit knüpfen an die ersten experimentellen Ergebnisse von A. Pazidis an. Das Ziel hierbei ist es durch Variation verschiedener Herstellungsschritte die Emissivität der thermischen Infrarotstrahlung weiter zu optimieren, um mehr Erfahrungen für einen möglichen industrienahen Produktionsprozess zu sammeln. Hierbei werden erstmals Si und Ge als Spacer-Schichten verwendet, die durch einen einfachen Magnetron-Sputterprozess bei Raumtemperatur hergestellt werden. Die VO_2 Schicht wird durch Oxidation einer dünnen gesputterten V-Schicht in einem industrienahen Bandofen erzeugt.

Die Wahl von Si und Ge als Spacer-Schicht wurde durch eine vorherige Evaluierung verschiedener Materialien, die als Spacer-Schicht für das Lambda/4-Konzept in Frage kommen, festgelegt. Die Auswahlkriterien waren dabei eine möglichst geringe Extinktion im thermischen Infrarotbereich und ein möglichst hoher Brechungsindex bei einer Wellenlänge von 7 μm . Bei einem hohen Brechungsindex n wird zur Erreichung der optischen Schichtdicke von $d_{\text{opt.}} = \lambda/4 = n \cdot d$ eine geringere abgeschiedene Schichtdicke d benötigt, sodass der Materialverbrauch und die Beschichtungszeit bei der Herstellung reduziert werden kann. Zur Bestimmung der optischen Konstanten der Si- und Ge-Schichten wurden, wie in Abschnitt 3.5.4 beschrieben, Ellipsometrie-, Reflexions- und Transmissionsmessungen zur Erstellung eines optischen Schichtmodells verwendet. In Abbildung 4.2 sind die ermittelten Brechungsindizes n und Extinktionskoeffizienten k von einer bei Raumtemperatur gesputterten Ge- und Si-Schicht dargestellt. Es ist zu erkennen, dass beide Schichten einen geringen Extinktionskoeffizienten im thermischen Infrarotbereich von $k(7 \mu\text{m}) < 0.06$ besitzen. Zudem ist ein hoher Brechungsindex $n_{\text{Si}}(7 \mu\text{m}) = 3.6$ und $n_{\text{Ge}}(7 \mu\text{m}) = 3.8$ zu beobachten, sodass rechnerisch die optische Schichtdicke von $d_{\text{opt.}} = \lambda/4$ bei $d_{\text{Si}} = 486 \text{ nm}$

4. Das Lambda/4-Konzept

und $d_{\text{Ge}} = 460 \text{ nm}$ erfüllt ist. Im solaren Spektralbereich zeigt die Ge-Schicht zwischen 400 und 2000 nm ein etwas höheres Extinktionsvermögen als die Si-Schicht.

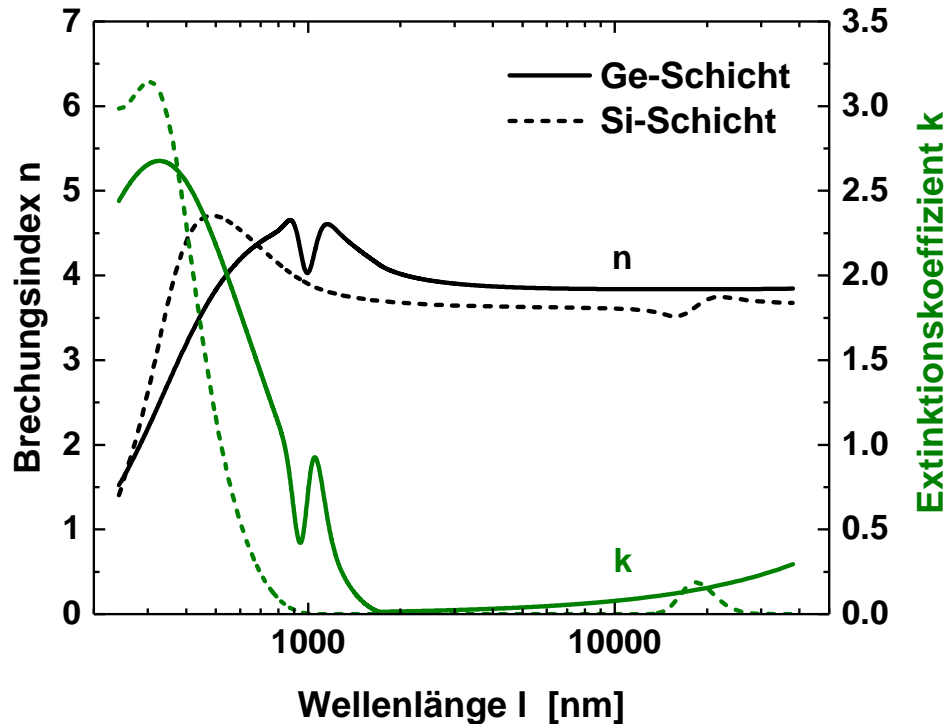


Abb. 4.2.: Brechungsindizes n (schwarze Kurven) und Extinktionskoeffizienten k (grüne Kurven) von den Spacer-Materialien Ge (durchgehende Kurven) und Si (gestrichelte Kurven).

In den folgenden Abschnitten geht es um die experimentelle Umsetzung des Lambda/4-Konzeptes mit Hilfe der Spacer-Materialien Si und Ge, die sich aufgrund ihrer infrarot-optischen Eigenschaften gut eignen. Ziel hierbei ist es, keinen fertigen thermochromen Solarabsorber zu erstellen, sondern vielmehr das generelle Funktionsprinzip und das Potential des Lambda/4-Konzeptes zu analysieren.

Hierzu wurden zunächst die Spacer-Schichtdicke und die VO_2 -Schichtdicke als Variationsparameter ausgewählt. Insgesamt wurden 400, 450, 500 und 550 nm dicke Si- bzw. Ge-Schichten auf Aluminium-beschichtete Si-Substrate abgeschieden. Die zuvor abgeschätzten Schichtdicken für Si und Ge als Spacer-Schicht ($d_{\text{Si}} = 486 \text{ nm}$ und $d_{\text{Ge}} = 460 \text{ nm}$) liegen etwa mittig im Bereich der gewählten Schichtdicken. Die Variation der V-Schichtdicke belief sich auf 13.1, 17.5, 21.8 und 30.0 nm, sodass durch die Dickenzunahme bei der nachträglichen Oxidation mit einem Faktor ~ 2.2 [12] ungefähr 28 bis 66 nm dicke VO_2 -Schichten entstehen.

Um die bekannte Bildung eines Al-Si-Eutektikums [43] beim Oxidationsschritt auszuschließen, wurde zusätzlich zwischen dem Si-Substrat und der 150 nm dicken Al-Schicht eine ca. 60 nm dicke SiO₂-Schutzschicht abgeschieden. Aus diesem Grund wurde ebenfalls nur bei den Proben mit Si als Spacer-Schicht eine 10 nm dicke SiO₂-Schutzschicht zwischen Al-Schicht und Si-Spacer-Schicht aufgebracht (siehe Abbildung 4.3). Diese Schutzschicht wurde möglichst dünn gewählt, damit der Einfluss auf die optischen Eigenschaften durch die störende Absorption von SiO₂ bei $\sim 10 \mu\text{m}$ (vgl. Abbildung 7.2a in Abschnitt 7.1) so gering wie möglich ist. Alle Beschichtungen des Schichtsystems konnten bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Eine detaillierte Übersicht der Prozessparameter zur Herstellung der verschiedenen Lambda/4-Absorber mit Hilfe der PECVD- und Co-Sputteranlage ist in Tabelle 4.1 dargestellt.

Beschichtungsparameter	SiO ₂ (PECVD)	Al	Si	Ge	V
Leistung [W]	2000 RF	500 DC	400 RF	100 DC	400 DC
Gasfluss [sccm]	35 O ₂ /3.5 HMDSO	50 Ar	50 Ar	50 Ar	50 Ar
Druck [mbar]	$4.6 \cdot 10^{-3}$	$5.8 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$5.9 \cdot 10^{-3}$	$5.9 \cdot 10^{-3}$
Drosselventilstellung [%]	50	10	42	10	10
Probenrotation [rpm]	-	20	20	20	20
Beschichtungsrate [nm/s]	0.604	0.274	0.193	0.148	0.171

Tab. 4.1.: Prozessparameter zur Herstellung der Lambda/4-Absorber mit Hilfe der PECVD- und Co-Sputteranlage der Firma Dreebit GmbH. Alle Beschichtungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Oxidation der V-Schichten wurde mit dem RTC Bandofen Model LA-310 durchgeführt. Zur Findung der optimalen Ofenparameter waren mehrere Testdurchläufe nötig. Das Schaltverhalten der VO_x-Schichten konnte mit Hilfe des FTIR-Spektrometers und der speziell dafür angefertigten Heizzelle überprüft werden. Hierbei konnte festgestellt werden, dass das Schaltverhalten sehr sensitiv auf Änderungen der Ofenparameter reagiert. Es musste für jede V-Schichtdicke (und teilweise sogar in Abhängigkeit vom Spacer-Material) die optimale Ofentemperatur und Bandgeschwindigkeit ermittelt werden. Der optimale Temperaturbereich lag zwischen 460 °C und 480 °C bei einer Bandgeschwindigkeit von etwa 20 Inch pro Minute (ipm) (siehe auch Tabelle 4.2 und 4.3).

Des Weiteren konnte zur Suche der optimalen Ofenparameter das Rasterelektronenmikroskop (REM) S-4800 der Firma Hitachi hinzugezogen werden, um in der Aufsicht die Morphologie der Schichtoberfläche von der schaltenden VO₂-Phase und von den nicht schaltenden VO_x-Phasen zu unterscheiden. Zur Veranschaulichung des fertigen Schichtaufbaus ist in Abbildung 4 eine REM-Aufnahme vom Querbruch eines Lambda/4-Absorbers (Probe 6011_17) dargestellt.

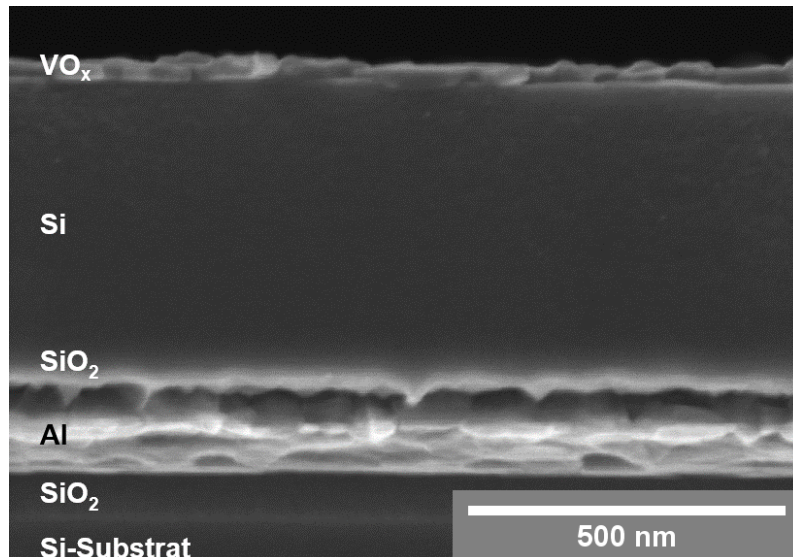


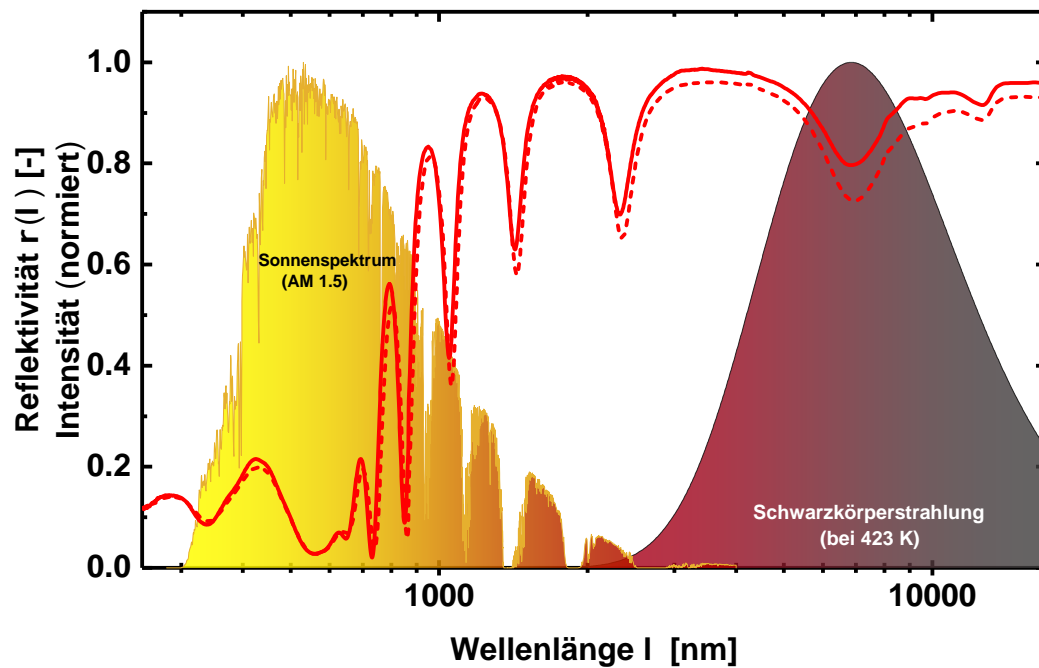
Abb. 4.3.: REM-Aufnahme vom Querbruch eines Lambda/4-Absorbers (Probe 6011_17) zur Veranschaulichung des Schichtaufbaus. Die SiO₂-Schichten dienen dabei als Schutzschicht zwischen Al und Si, um die Bildung eines Al-Si-Eutektikums zu vermeiden.

4.1. Findung der optimalen Ofenparameter

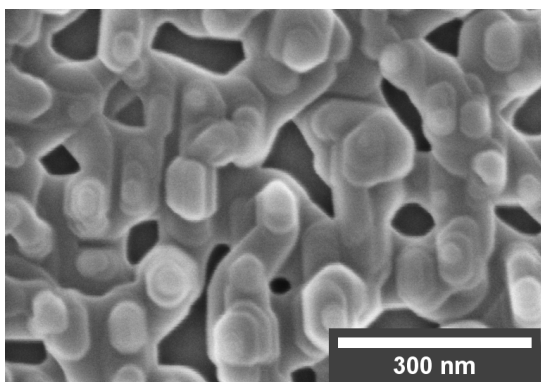
Ein besseres Verständnis über den ablaufenden Oxidationsprozess der V-Schicht ist für die Findung der optimalen Bandofenparameter von zentraler Bedeutung. Dazu wurden drei Proben mit gleicher Si-Spacer-Schichtdicke von 450 nm genauer untersucht, die bei unterschiedlichen Bandofenparametern prozessiert worden sind. Direkt nach der Prozessierung wurde mit der Heizzelle am FTIR-Spektrometer und am Spektralphotometer das Schaltverhalten der Proben anhand der Änderung der Reflexionskurve vom kalten (25 °C) zum heißen Zustand (150 °C) analysiert. Zusätzlich wurde mit dem REM die Oberflächenmorphologie der oxidierten V-Schicht untersucht, um das Aussehen der verschiedenen Kristallstrukturen der schaltenden und nicht schaltenden VO_x-Phase zuordnen zu können.

Bei der ersten Probe (6011_24) wurde eine 21.8 nm dicke V-Schicht bei 550 °C und 20 ipm im Bandofen oxidiert. Die temperaturabhängigen Reflexionsspektren dieser Probe sind in Abbildung 4.4a dargestellt und zeigen im infraroten Spektralbereich bei 7 µm lediglich eine sehr kleine Änderung der Reflexion vom kalten (durchgehende Kurve) in den heißen Zustand (gestrichelte Kurve). In der REM-Aufnahme von der Oberfläche der Probe in Abbildung 4.4b sind zum einen große, leicht eckige

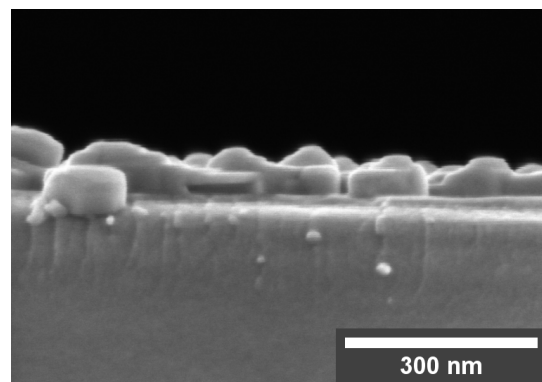
Kristalle auf der Oberfläche zu erkennen, die eine netzwerkartige Struktur bilden, in der vermehrt Hohlräume sichtbar sind. Zum anderen weisen einige Kristalle ein stufenförmiges Wachstum auf. Im Querbruch dieser Probe sind ebenfalls große Kris-



(a)



(b)



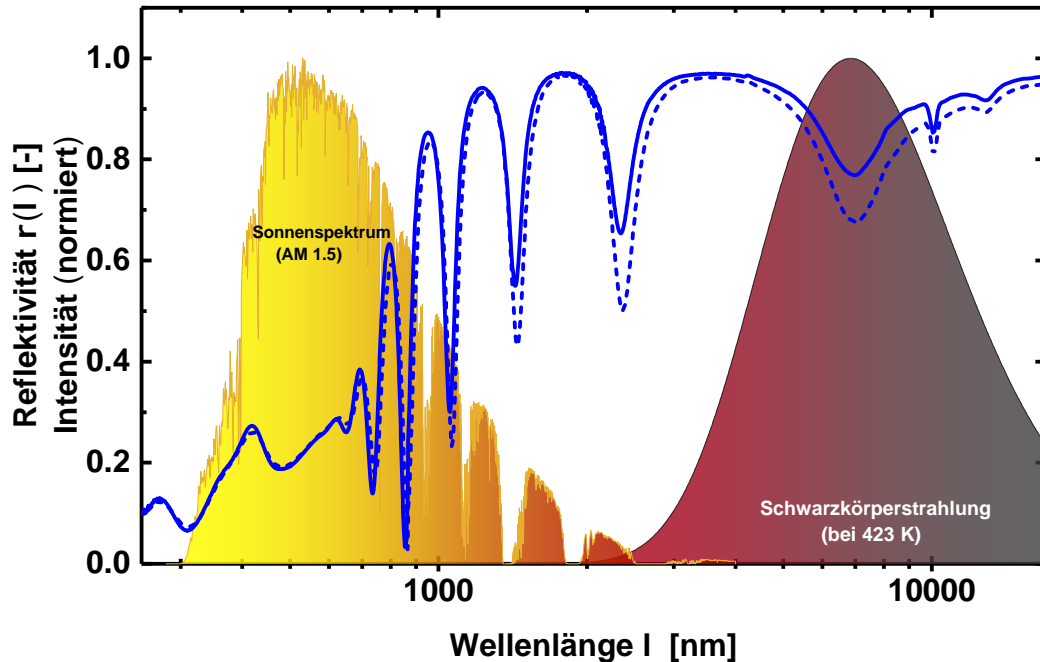
(c)

Abb. 4.4.: a) Reflexionsspektrum im kalten (25 °C, durchgehende Kurve) und im heißen Zustand (150 °C, gestrichelt) der Probe 6011_24. REM-Aufnahmen der deutlich zu heiß oxidierten V-Schicht: b) Von der Oberfläche mit 150000 facher Vergrößerung und c) vom Querschnitt der Probe, die eine VO_x -Dicke von $D = (59 \pm 13)$ nm besitzt.

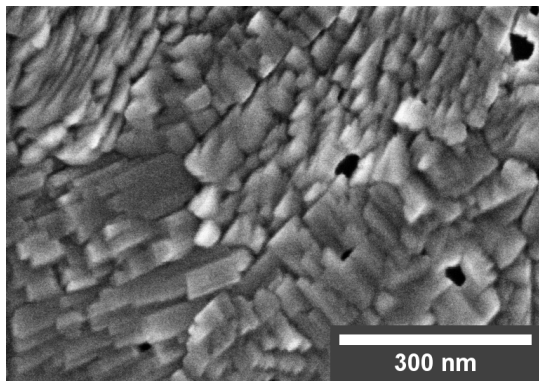
talle zu sehen, die sich in ihrer Größe leicht unterscheiden. Insgesamt konnte hier eine VO_x -Dicke von (59 ± 13) nm gemessen werden, die aus einer ca. 21.8 nm dicken V-Schicht entstanden ist. Die prozentuale Zunahme der Schichtdicke liegt hier in

4. Das Lambda/4-Konzept

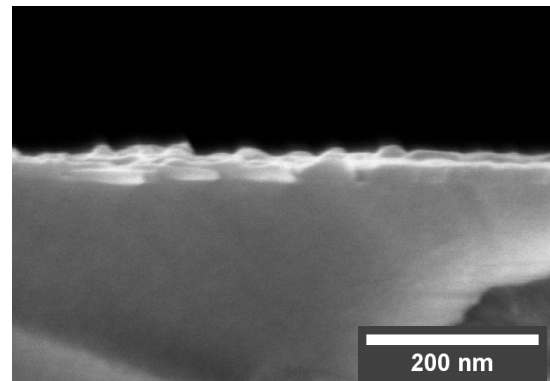
einem Bereich von etwa 170% und ist damit um den Faktor 2.7 angewachsen. Der Faktor 2.7 ist höher als es für VO_2 zu erwarten ist und legt nahe, dass eine höhere Oxidationsstufe bei einer deutlich zu hohen Temperatur im Bandofen prozessiert wurde.



(a)



(b)



(c)

Abb. 4.5.: a) Reflexionsspektrum im kalten ($25\text{ }^\circ\text{C}$, durchgehende Kurve) und im heißen Zustand ($150\text{ }^\circ\text{C}$, gestrichelt) der Probe 6011_22. REM-Aufnahmen einer etwas zu lang oxidierten V-Schicht: b) Von der Oberfläche mit 150000 facher Vergrößerung und c) vom Querschnitt der Probe 6011_22, die eine VO_x -Dicke von $D = (22 \pm 3)\text{ nm}$ besitzt.

Die Probe 6011_22 hingegen hatte eine 13.1 nm dicke V-Schicht und wurde bei einer niedrigeren Temperatur von $470\text{ }^\circ\text{C}$ und einer Bandgeschwindigkeit von 16 ipm

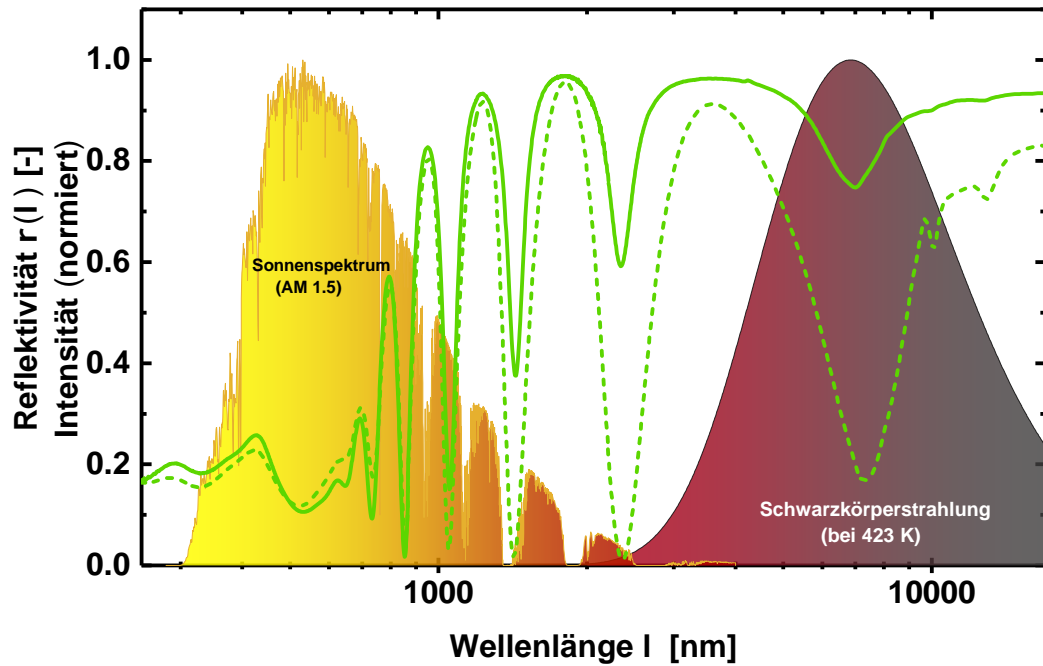
prozessiert. Diese Probe zeigt in den temperaturabhängigen Reflexionsspektren aus Abbildung 4.5a, wie auch bei der Probe 6011_24 zuvor, lediglich eine sehr kleine Änderung der Reflexion im thermischen Infrarotbereich vom kalten (durchgehende Kurve) in den heißen Zustand (gestrichelte Kurve). Bei der Probe 6011_22 ist in der REM-Aufnahme aus Abbildung 4.5b eine andere Oberflächenmorphologie des gewachsenen VO_x im Vergleich zur Probe 6011_24 zu beobachten. Statt großer, leicht eckiger Kristalle sind in Abbildung 4.5b längliche, rechteckige Kristallstrukturen zu beobachten. Ebenfalls sind nur wenige Hohlräume zu beobachten. Die Aufnahme des Querbruchs in Abbildung 4.5c zeigt eine komplett durchoxidierte VO_x -Schicht. Hier beträgt die Schichtdicke des gewachsenen VO_x (22 ± 3) nm, die sich aus einer ca. 13.1 nm dicken V-Schicht gebildet hat. Daraus ergibt sich eine prozentuale Schichtdickenzunahme von etwa 68%, was einem Faktor von etwa 1.7 entspricht. Ob es sich hierbei auch um eine höhere Oxidationsstufe der VO_x -Schicht handeln könnte, wird im nächsten Abschnitt 4.2 durch eine Röntgenbeugungsanalyse geklärt.

Nach mehreren weiteren Versuchen gelang es schließlich eine optisch schaltende Probe (6011_33) herzustellen. Diese Probe hatte eine 21.8 nm dicke V-Schicht und wurde bei 480 °C und 20 ipm im Bandofen oxidiert. In Abbildung 4.6a ist eine klar erkennbare Änderung der Reflexion im thermischen Infrarotbereich vom kalten (durchgehende Kurve) in den heißen Zustand (gestrichelte Kurve) zu beobachten.

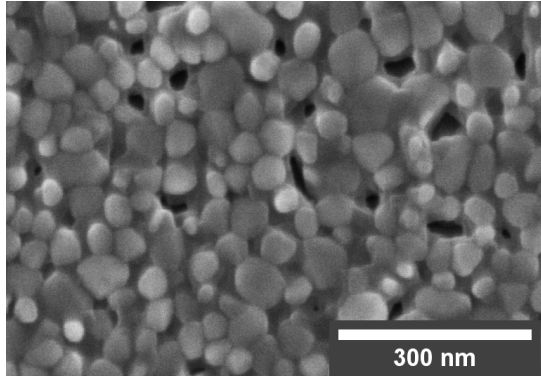
In der Oberflächen-REM-Aufnahme der gut schaltenden Probe 6011_33 ist eine nahezu geschlossene Schicht aus unterschiedlich kleinen runden Kristallen zu beobachten, in der vereinzelt kleine Hohlräume sichtbar sind (siehe Abbildung 4.6b). Der Querbruch in Abbildung 4.6c zeigt eine komplett durchoxidierte VO_x -Schicht, die sich klar vom Si-Spacer-Material unterscheiden lässt. Die Schichtdicke des gewachsenen VO_x , die sich aus der 21.8 nm dicken V-Schicht gebildet hat, beträgt (38 ± 3) nm. Somit kann für diese Probe eine prozentuale Schichtdickenzunahme von etwa 74% festgestellt werden, was ebenfalls einer Zunahme um den Faktor 1.7 entspricht.

Da nun das Aussehen der optisch schaltenden VO_x Kristalle bekannt ist, konnten die optimalen Bandofenparameter der weiteren V-Schichtdicken einfacher gefunden werden. Eine Übersicht über die einzelnen Bandofenparameter ist in Tabelle 4.2 und 4.3 zu finden.

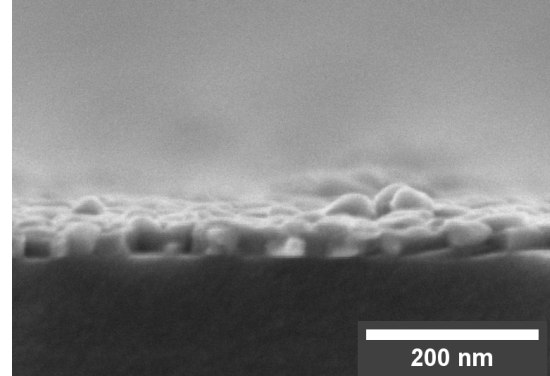
4. Das Lambda/4-Konzept



(a)



(b)



(c)

Abb. 4.6.: a) Reflexionsspektrum im kalten (25 °C, durchgehende Kurve) und im heißen Zustand (150 °C, gestrichelt) der Probe 6011_33. REM-Aufnahmen einer optisch schaltenden VO_x-Schicht: Von der Oberfläche b) und vom Querschnitt c) der Probe, die eine VO_x-Dicke von $D = (38 \pm 3)$ nm besitzt.

4.2. Röntgenbeugungsanalyse

Nachdem die morphologischen Schichteigenschaften der optisch schaltenden und nicht schaltenden VO_x -Schichten im vorherigen Abschnitt untersucht wurden, soll nun im Folgenden geklärt werden, um welche VO_x -Phasen es sich bei den unterschiedlich oxidierten V-Schichten handelt. Hierzu wurde mit Hilfe des Röntgendiffraktometers „Empyrean Serie 2“ von der Firma PANalytical B.V. eine Röntgenbeugungsanalyse unter streifendem Einfall (GIXRD) durchgeführt. Zur Auswertung der GIXRD-Spektren wurde die Software „HighScore Plus“ in der Version 3.0 verwendet.

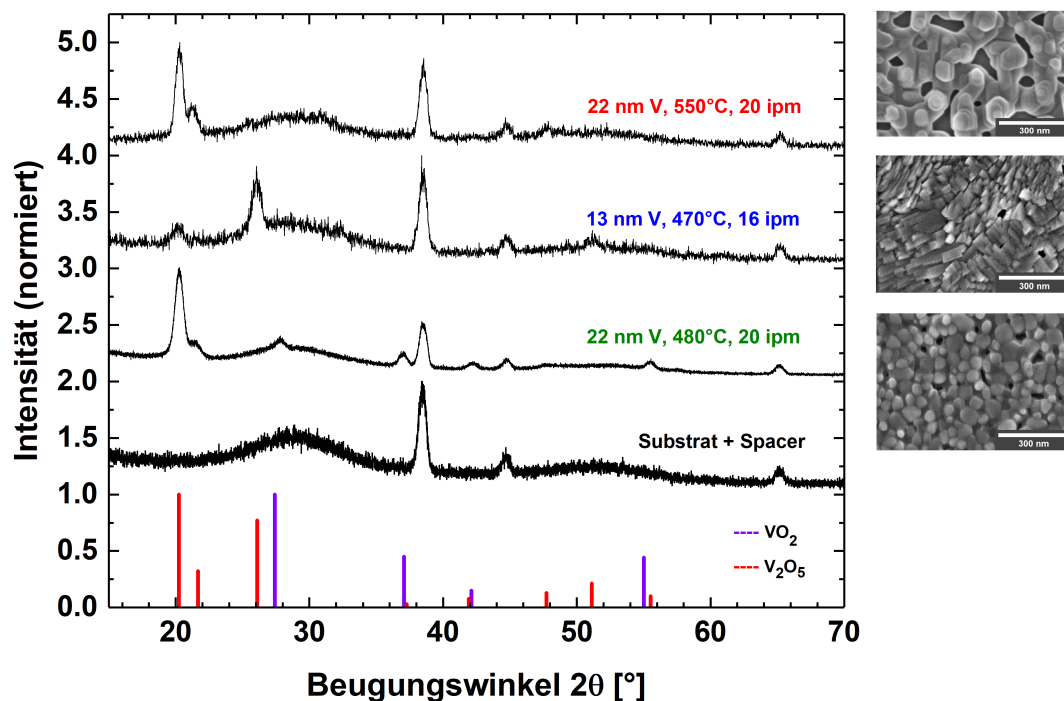


Abb. 4.7.: Vergleich von GIXRD-Spektren der Lambda/4-Absorber mit und ohne VO_x -Schicht zur Identifizierung der schaltenden VO_2 -Phase. Die untere Kurve zeigt das GIXRD-Spektrum eines Absorbers ohne VO_x -Schicht und in der Kurve darüber ist das GIXRD-Spektrum eines Absorbers mit schaltender VO_x -Schicht (grüne Beschriftung). Im Vergleich dazu die beiden GIXRD-Spektren mit den schlecht schaltenden VO_x -Schichten (blaue und rote Beschriftung). In Violett und Rot sind die relevanten Peak-Positionen aus der Literatur von der VO_2 - [44] und der V_2O_5 -Phase [45] dargestellt.

In Abbildung 4.7 sind die verschiedenen GIXRD-Spektren der Lambda/4-Absorber

4. Das Lambda/4-Konzept

mit und ohne VO_x-Schicht zur Identifizierung der schaltenden VO₂-Phase aufgeführt. Die untere Kurve zeigt das GIXRD-Spektrum eines Absorbers ohne VO_x-Schicht (nur Substrat und Spacer-Schicht). Das darüber befindliche GIXRD-Spektrum ist vom Lambda/4-Absorber mit schaltender VO_x-Schicht (grüne Beschriftung). Vergleichend dazu sind die beiden GIXRD-Spektren mit den schlecht schaltenden VO_x-Schichten (blaue und rote Beschriftung) dargestellt. Die violett- und rotfarbenden Balken zeigen dabei die relevanten Peak-Positionen aus der Literatur der VO₂- [44] und der V₂O₅-Phase [45] an.

Eine Übersicht aller gemessenen Röntgenreflexe, inklusive Vergleich mit bekannten Daten aus der Literatur zur Bestimmung der verschiedenen VO_x-Phasen, ist in Tabelle A.1 aufgelistet (siehe Anhang). Die Röntgenreflexe des Absorbers ohne VO_x bei $2\Theta = 38.41^\circ$, $2\Theta = 44.66^\circ$ und $2\Theta = 65.09^\circ$ können der Al-Schicht zugeordnet werden (vgl. [46]). Diese Reflexe tauchen bei allen gemessenen Proben auf. Beim Absorber 6011_33 mit schaltendem VO_x gibt es Röntgenreflexe bei $2\Theta = 27.76^\circ$, $2\Theta = 36.92^\circ$ und $2\Theta = 42.20^\circ$, die den (110)-, (101)- und (111)-Reflexen der schaltenden VO₂-Phase zugeordnet werden können. Außerdem liegen Röntgenreflexe bei $2\Theta = 20.25^\circ$, $2\Theta = 21.52^\circ$ und $2\Theta = 55.55^\circ$ vor, die den (010)-, (110)- und (012)-Reflexen der nicht schaltenden V₂O₅-Phase zuzuordnen sind.

Beim Vergleich der GIXRD-Spektren der beiden kaum schaltenden Lambda/4-Absorber 6011_22 und 6011_24 zeigt die Probe 6011_22, die bei 470 °C und 16 ipm prozessiert wurde, Reflexe bei $2\Theta = 20.16^\circ$, $2\Theta = 26.02^\circ$ und $2\Theta = 51.14^\circ$, die mit großer Wahrscheinlichkeit den (010)-, (101)- und (221)-Reflexen der V₂O₅-Phase zugeordnet werden können. Die bevorzugte Wachstumsrichtung der V₂O₅-Kristalle ist hierbei die (101)-Kristallorientierung bei $2\Theta = 26.02^\circ$ (siehe Abbildung 4.7).

Die Probe 6011_24 hingegen, die bei 550 °C und 20 ipm deutlich heißer getempert wurde, zeigt zwei Reflexe bei $2\Theta = 20.25^\circ$ und $2\Theta = 47.87^\circ$, die den (010)- und (320)-Reflexen der V₂O₅-Phase zugewiesen werden kann. Im Gegensatz zur Probe 6011_22 liegt hier eine bevorzugte Wachstumsrichtung der V₂O₅-Kristalle in (010)-Kristallorientierung vor ($2\Theta = 20.25^\circ$). Außerdem zeigt diese Probe einen Reflex bei $2\Theta = 21.29^\circ$, der womöglich eher der V₆O₁₃-Phase zugeordnet werden könnte als der V₂O₅-Phase. In Tabelle A.1 sind zusätzlich die Peakpositionen der V₆O₁₃-Phase aus der Literatur [47] mit aufgeführt, um mögliche Verwechslungen bzw. Überschneidungen mit den anderen VO_x-Phasen auszuschließen.

Die Abbildung 4.8 zeigt temperaturabhängige GIXRD-Spektren des Absorbers mit schaltender VO₂-Phase. Diese wurden im reduzierten 2Θ -Winkelbereich von 26° bis

29.5° bei einer Temperatur von 32 °C vor (1) und nach (3) dem Erhitzen gemessen (blaue Beschriftung). Zudem ist der gemessene Intensitätsverlauf bei 150 °C dargestellt (rote Beschriftung). Zur Ermittlung der Peakverschiebung wurde jeweils eine Gaußkurve angefitet und die Position des Maximums bestimmt. Insgesamt ist eine Verschiebung des (110)-Reflexes der VO₂-Phase bei 2Θ = 27.76° von etwa Δ_{2Θ} ≈ 0.3° zu beobachten. Die Messdaten zeigen somit eine reversible Änderung der VO₂-Kristallstruktur vom kalten (32 °C) in den heißen (150 °C) Zustand. Eine Verschiebung zu kleineren Winkeln 2Θ geht nach Gleichung 3.3 in Abschnitt 3.4 mit einer Vergrößerung des Netzebenenabstands *d* einher.

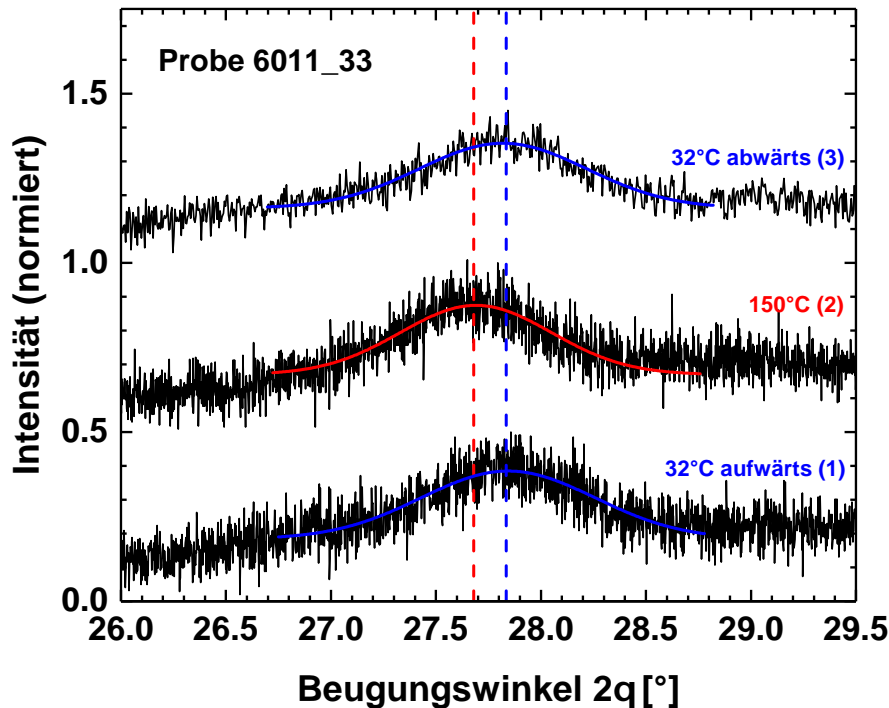


Abb. 4.8.: Temperaturabhängige GIXRD-Spektren des Absorbers mit schaltender VO₂-Phase gemessen bei 32 °C vor (1) und nach (3) dem Erhitzen (blaue Beschriftung), sowie der Intensitätsverlauf gemessen bei 150 °C (rote Beschriftung). Es ist eine Peak-Verschiebung von Δ_{2Θ} ≈ 0.3° zu beobachten.

4.3. Temperaturabhängige Reflexionsmessungen

Nachdem nun erste Erfahrungen zur Herstellung schaltender VO_x-Schichten durch die Oxidation einer metallischen V-Schicht gesammelt werden konnten, geht es folglich um die Untersuchung des temperaturabhängigen optischen Schaltverhaltens der

4. Das Lambda/4-Konzept

Emissivität im infraroten Spektralbereich. Zur Findung der optimalen Kombination von Si- bzw. Ge-Spacer-Schichtdicke und oxidiertes V-Schichtdicke, die zu einem möglichst hohen Emissivitätsschalthub $\Delta\mathcal{E}$ führen soll, wurden für alle hergestellten Lambda/4-Absorber temperaturabhängige optische Reflexionsmessungen unter Verwendung einer Integrationskugel und mit Hilfe der speziellen Heizzelle am FTIR-Spektrometer und am Spektralphotometer aufgenommen. Hierbei wurden die Reflexionsspektren temperaturoaufwärts bei 25 °C, 50 °C, 60 °C, 65 °C, 70 °C, 75 °C, 80 °C, 85 °C, 90 °C, 100 °C und bei 150 °C gemessen. Auf eine Messung temperatur-abwärts zur Untersuchung des Hystereseverhaltens, welches aus der Literatur [13], [42] und [12] bereits bekannt ist, wurde aus Zeitgründen verzichtet.

In Tabelle 4.2 sind die Ergebnisse aller Messungen, sortiert nach Si- und V-Schichtdicken, dargestellt.

Probe	Si-Dicke [nm]	V-Dicke [nm]	Ofen [°C/ipm]	$\mathcal{E}(25\text{ °C})$ [%]	$\mathcal{E}(150\text{ °C})$ [%]	$\Delta\mathcal{E}$ [%]
6011_2	400	13.1	460/20	6.7	34	27.3
6011_3	400	17.5	457-467/20	7.5	47.3	39.8
6011_4	400	21.8	480/20	6.1	30.8	24.7
6011_6	400	30.0	480/15.5	7.6	47.3	39.7
6011_10	450	13.1	460/20	8.6	36.5	27.9
6011_11	450	17.5	457-467/20	9.3	48.4	39.1
6011_33	450	21.8	480/20	9.4	38.1	28.7
6011_14	450	30.0	480/15.5	10.2	54.1	43.9
6011_42	500	13.1	460/20	8.8	35	26.2
6011_43	500	17.5	457-467/20	9.7	47.3	37.6
6011_44	500	21.8	480/20	9.3	27.1	17.8
6011_47	500	30.0	480/15.5	12	52.7	40.7
6011_54	550	13.1	460/20	23.3	34.4	11.1
6011_55	550	17.5	457-467/20	31.1	48.9	17.8
6011_56	550	21.8	480/20	28.8	40.3	11.5
6011_48	550	30.0	480/15.5	38	55	17

Tab. 4.2.: Übersicht der Ergebnisse der Lambda/4-Untersuchung über das Verhalten der Emissivität \mathcal{E} im kalten und heißen Zustand für verschiedene, oxidierte V-Schichtdicken auf Si-Spacer-Schichten.

Insgesamt lieferten die Si-Spacer mit der Dicke von 400 bis 500 nm hohe Emissivitätsschalthübe $\Delta\mathcal{E}$. Dabei stechen insbesondere die Ergebnisse der 30 nm und 17.5 nm oxidierten V-Schichten mit Werten von $\Delta\mathcal{E}$ zwischen 37.6% und 43.9% positiv ins Auge. Auffällig sind die Ergebnisse für die 550 nm dicken Si-Spacer, denn bei diesen Proben ist die Emissivität bei Raumtemperatur trotz gleicher Ofenparameter viel zu hoch geraten. Grund dafür ist, dass das Minimum der Reflexionskurve dieser Proben bei etwa $\sim 7\text{ }\mu\text{m}$ bereits im kalten Zustand sehr tief lag, was auf eine zu hohe Leitfähigkeit der VO_x -Schicht hindeutet. Da die Probe 6011_48 und 6011_6 bis auf die Si-Beschichtung parallel prozessiert wurden, liegt die Vermutung nahe, dass die

4.3. Temperaturabhängige Reflexionsmessungen

Dicke der Si-Spacer-Schicht bei dem Oxidationsprozess eine zusätzliche Rolle spielt. Vermutlich hätten die Proben mit der dickeren Si-Spacer-Schicht noch etwas langsamer durch den Ofen fahren müssen. An dieser Stelle sei noch zu erwähnen, dass die Findung der optimalen Ofenparameter bei einer Spacer-Schichtdicke von 450 nm durchgeführt wurde.

Die Ergebnisse der Proben mit Ge als Spacer-Material sind in Tabelle 4.3 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die höchsten Emissivitätsschalthübe $\Delta\varepsilon$ mit 42.6% und 42.5% bei einer Spacerdicke von 400 nm mit 17.5 nm und 30 nm oxidierten V-Schichten erreicht wurden. Insgesamt konnte bei allen Ge-Spacer-Schichtdicken das jeweils beste Ergebnis mit einer 17.5 nm dicken V-Schicht erzielt werden. Bei einer Abschätzung der entsprechenden VO_x -Schichtdicke läge diese, unter der Annahme des vorherig ermittelten Faktors von 1.7, bei etwa 30 nm. Im Vergleich zu den Proben mit Si als Spacer-Material sind hier deutlich höhere Emissivitätswerte im kalten Zustand (25 °C) zu beobachten. Tendenziell steigt die Emissivität bei Raumtemperatur mit zunehmender Ge-Spacer- und V-Schichtdicke an, sodass bei diesen Proben keine weiteren besonders hohen Emissivitätsschalthübe erzielt werden konnten. Bei der Probe mit 450 nm Ge und 30 nm V waren nach der Oxidation Blasen im Durchmesser von $\sim 15 \mu\text{m}$ bis $30 \mu\text{m}$ auf der Probenoberfläche zu beobachten. Dieser Effekt hat sich negativ auf die Reflexionskurve der Probe ausgewirkt, sodass sich kein Interferenzminimum im heißen Zustand bei etwa $7 \mu\text{m}$ ausbilden konnte.

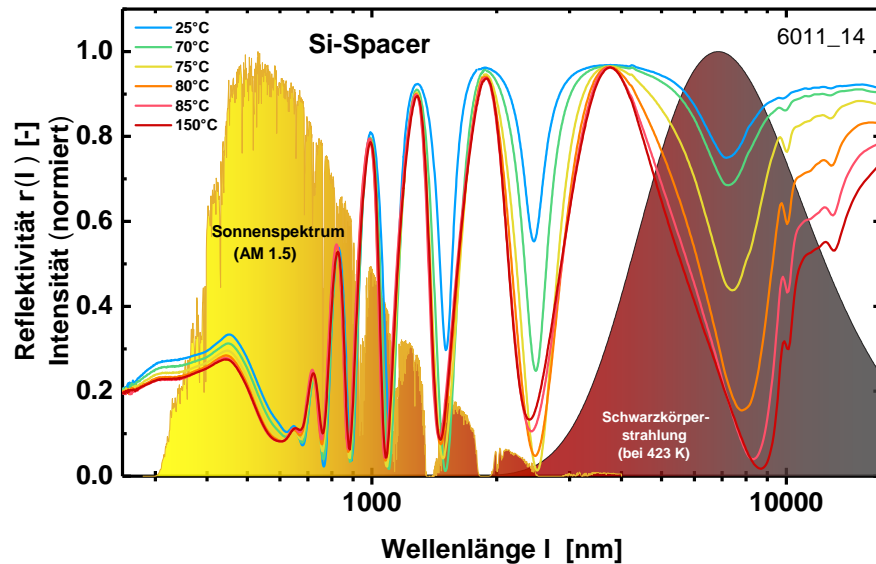
Probe	Ge-Dicke [nm]	V-Dicke [nm]	Ofen [°C/ipm]	$\mathcal{E}(25\text{ °C})$ [%]	$\mathcal{E}(150\text{ °C})$ [%]	$\Delta\mathcal{E}$ [%]
6011_58	400	13.1	460/20	8.3	46.3	38
6011_59	400	17.5	470/18	9.1	51.7	42.6
6011_60	400	21.8	480/20	18.8	50.9	32.1
6011_98	400	30	480/14	15.3	57.8	42.5
6011_66	450	13.1	460/20	10	47.4	37.4
6011_67	450	17.5	470/18	10.8	52.6	41.8
6011_75	450	21.8	480/20	17.1	55.4	38.3
6011_65	450	30	480/14	25	34.5	9.5
6011_78	500	13.1	460/20	12.9	49.3	36.4
6011_79	500	17.5	470/18	13.5	53.5	40
6011_80	500	21.8	480/20	26.5	55.3	28.8
6011_77	500	30	480/14	28.7	58	29.3
6011_86	550	13.1	460/20	14.5	48.6	34.1
6011_87	550	17.5	470/18	16.3	53.7	37.4
6011_88	550	21.8	480/20	27.6	57.9	30.3
6011_85	550	30	480/14	37.3	55.6	18.3

Tab. 4.3.: Übersicht der Ergebnisse der Lambda/4-Untersuchung über das Verhalten der Emissivität \mathcal{E} im kalten und heißen Zustand für verschiedene oxidierte V-Schichtdicken auf Ge-Spacer-Schichten .

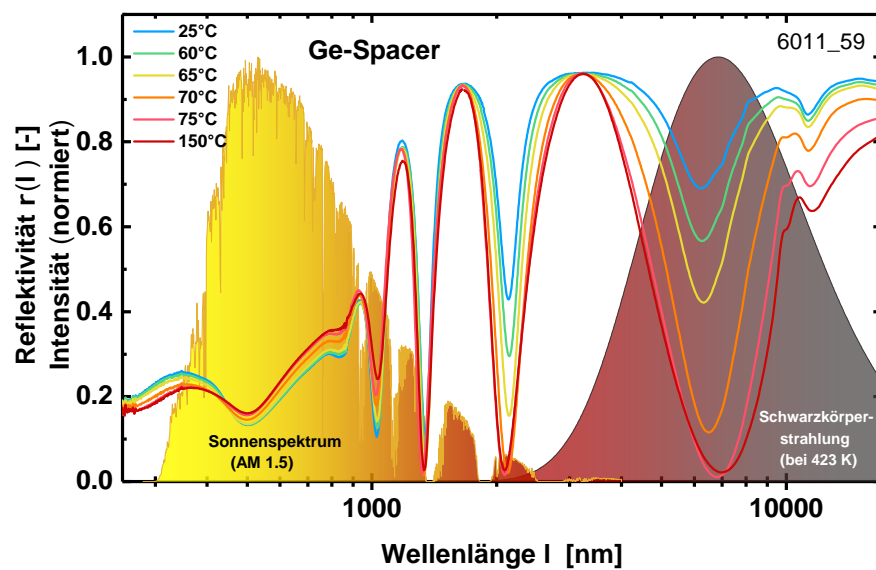
Um das temperaturabhängige Reflexionsverhalten genauer zu untersuchen, wird im

4. Das Lambda/4-Konzept

Folgenden die beste Probe vom jeweiligen Spacer-Material etwas ausführlicher vorgestellt. Dafür sind in Abbildung 4.9 die temperaturabhängigen Reflexionsspektren der Probe 6011_14 und 6011_59 für den solaren Spektralbereich zwischen 250 nm und 2500 nm und für den infraroten Spektralbereich zwischen 2000 nm und 17000 nm dargestellt.



(a)



(b)

Abb. 4.9.: Temperaturabhängige Reflexionsspektren von zwei verschiedenen Lambda/4-Absorbern in Abhängigkeit der Wellenlänge λ . In a) ist die Probe 6011_14, die ein 450 nm dickes Si als Spacer-Schicht und eine 30 nm oxidierte V-Schicht besitzt, zu sehen. In b) hat die Probe 6011_59 eine 400 nm dicke Ge-Schicht als Spacer und eine 17.5 nm oxidierte V-Schicht.

4.3. Temperaturabhängige Reflexionsmessungen

Die Abbildung 4.9a zeigt die Reflexionskurven der Probe 6011_14, die ein 450 nm dickes Si als Spacer-Schicht und eine 30 nm oxidierte V-Schicht besitzt. In Abbildung 4.9b hat die Probe 6011_59 eine 400 nm dicke Ge-Schicht als Spacer und eine 17.5 nm oxidierte V-Schicht. Beide Proben zeigen ein deutliches Schaltverhalten im infraroten Spektralbereich, wobei die Probe 6011_14 mit der etwas dickeren VO_x-Schicht im heißen Zustand einen niedrigeren Reflexionsverlauf für Wellenlängen > 10 μm aufweist. Das leicht ausgeprägte Minimum bei etwa 7 μm im kalten Zustand (25 °C) der Proben wird mit steigender Temperatur sowohl breiter als auch von der Intensität immer niedriger, bis es sich schließlich im heißen Zustand (150 °C) dem Reflexionsgrad Null annähert. Zusätzlich ist dabei eine leichte Rotverschiebung des Minimums zu erkennen, die bei der Probe 6011_14 etwas ausgeprägter zum Vorschein kommt und sich von 7.2 μm bis 8.7 μm erstreckt.

Im solaren Spektralbereich sinkt die Reflektivitätskurve der Probe 6011_14 mit zunehmender Temperatur leicht ab, im Gegensatz dazu steigt diese bei der Probe 6011_59 im Wellenlängenbereich zwischen 500 nm und 900 nm leicht an. Allgemein ist die Reflektivität im solaren Spektralbereich bei beiden Proben für einen guten solaren Absorber etwas zu hoch. Dies liegt zum einen an den zu geringen Absorptionseigenschaften der infrarot-transparenten Spacer-Materialien und zum anderen an der noch nicht eingesetzten Antireflexbeschichtung.

Mit Hilfe der Reflexionsspektren lässt sich nun der temperaturabhängige Verlauf des Emissionsgrades $\epsilon(T)$ und des Absorptionsgrades $\alpha(T)$ bestimmen. Dieser Verlauf kann beschrieben werden durch eine sogenannte Sigmoidfunktion:

$$\epsilon(T) = c \cdot \frac{(T - t)}{\sqrt{s + (T - t)^2}} + a, \quad (4.1)$$

wobei c , t , s und a Fitparameter sind und t die Temperatur im Wendepunkt der Funktion widerspiegelt. Anhand dieser kann die kritische Übergangstemperatur ϑ_c abgelesen werden. Der temperaturabhängige Verlauf des Emissionsgrades $\epsilon(T)$ der Probe 6011_14 ist in Abbildung 4.10a inklusive Kurvenanpassung mittels Gleichung 4.1 dargestellt. Die Emissivität im kalten Zustand dieser Probe mit Si-Spacer beträgt $\epsilon(25\text{ °C}) = 10.2\%$ und steigt im heißen Zustand auf $\epsilon(150\text{ °C}) = 54.1\%$. Somit konnte eine Änderung von $\Delta\epsilon = 43.9\%$ festgestellt werden. Dieser Wert ist der höchste, der bei diesem Experiment erreicht werden konnte.

4. Das Lambda/4-Konzept

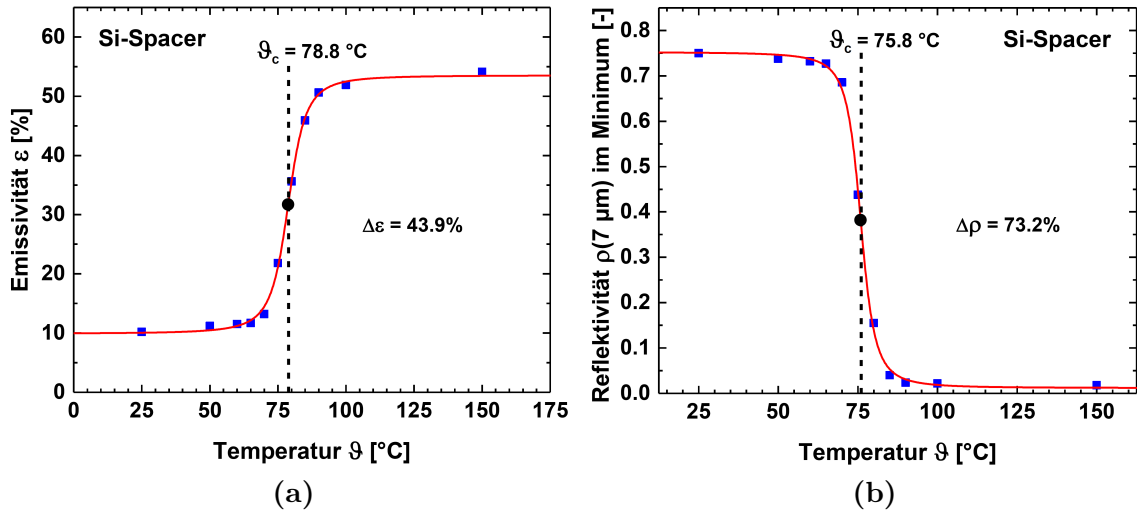


Abb. 4.10.: Temperaturabhängiger Verlauf der Emissivität ε (a) und der Reflektivität $\rho(7 \mu\text{m})$ im Minimum bei etwa $7 \mu\text{m}$ (b) der Probe 6011_14, die ein 450 nm dickes Si als Spacer-Schicht und eine 30 nm oxidierte V-Schicht besitzt, inklusive Kurvenanpassungen (siehe rote Kurven) mittels Gl. 4.1 zur Bestimmung der Übergangstemperatur ϑ_c . (Fitparameter siehe Tabelle 4.4 und 4.5).

In Abbildung 4.10b ist die Reflektivität der Probe 6011_14 im Minimum bei $\sim 7 \mu\text{m}$ dargestellt. Auch diese Messpunkte wurden zur Bestimmung der Übergangstemperatur ϑ_c mit Hilfe von Gl. 4.1 angepasst. Hierbei ist eine Reduktion der Reflektivität um $\Delta\rho(7 \mu\text{m}) = 73.2\%$ und eine Übergangstemperatur $\vartheta_c = 75.8$ °C zu beobachten. Die andere Probe 6011_59 mit einer Ge-Spacer-Schicht ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Bei dieser Probe liegt die Emissivität in Abbildung 4.11a im kalten Zustand bei $\varepsilon(25$ °C) = 9.1% und steigt im heißen Zustand auf $\varepsilon(150$ °C) = 51.7% . Auch hier konnte eine große Änderung von $\Delta\varepsilon = 42.6\%$ ermittelt werden. Die Kurvenanpassung mittels Gleichung 4.1 beider Proben liefert eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten (siehe Tabelle 4.4).

Fitparameter	c [%]	t [°C]	s [°C]	a [%]	R ² korr
6011_14	21.8 ± 0.4	78.8 ± 0.2	47 ± 6	31.7 ± 0.3	998
6011_59	20 ± 1	70.4 ± 0.6	62 ± 20	28.6 ± 0.7	99

Tab. 4.4.: Fitparameter der Kurvenanpassungen der Emissivität $\varepsilon(T)$ aus Abbildung 4.10a und 4.11a mittels Gleichung 4.1.

Die Reduktion der Reflektivität im Minimum bei $\sim 7 \mu\text{m}$ der Probe 6011_59 zur Bestimmung der Übergangstemperatur ϑ_c ist in Abbildung 4.11b zu sehen. Im Vergleich zur Probe 6011_14 ist hier eine etwas geringere Reduktion der Reflektivität von $\Delta\rho(7 \mu\text{m}) = 66.9\%$ zu erkennen. Die Übergangstemperatur dieser Probe liegt

4.3. Temperaturabhängige Reflexionsmessungen

bei $\vartheta_c = 66.1\text{ °C}$. Auch hier lieferte die Kurvenanpassung mittels Gleichung 4.1 bei beiden Proben eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten (siehe Tabelle 4.5).

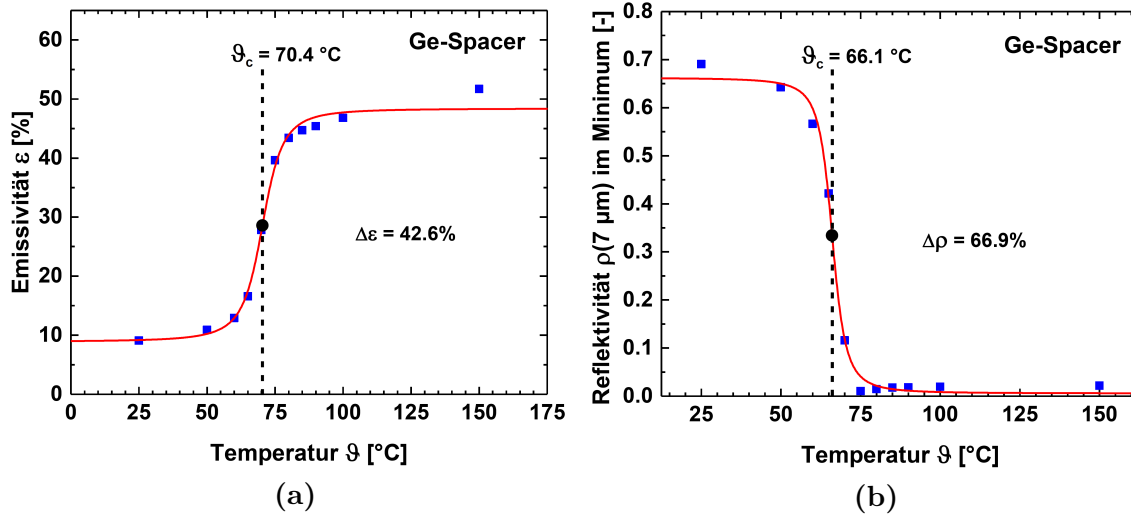


Abb. 4.11.: Temperaturabhängiger Verlauf der Emissivität ε (a) und der Reflektivität $\rho(7\text{ }\mu\text{m})$ im Minimum bei etwa $7\text{ }\mu\text{m}$ (b) der Probe 6011_59, die eine 450 nm dicke Ge-Schicht als Spacer und eine 17.5 nm oxidierte V-Schicht besitzt, inklusive Kurvenanpassung (siehe rote Kurve) mittels Gl. 4.1 zur Bestimmung der Übergangstemperatur ϑ_c . Die Fitparameter sind in Tabelle 4.4 und 4.5 zu finden.

Auffällig ist der Unterschied zwischen den kritischen Übergangstemperaturen der beiden Proben von etwa 9.8 °C . Bei der Probe mit der Si-Spacer-Schicht liegt diese mit $\vartheta_c = 75.9\text{ °C}$ deutlich über der Probe mit der Ge-Spacer-Schicht mit $\vartheta_c = 66.1\text{ °C}$.

Fitparameter	c	t [°C]	s [°C]	a	R ² _{korr}
6011_14	-0.37 ± 0.01	75.9 ± 0.2	22 ± 3	0.38 ± 0.01	9987
6011_59	-0.33 ± 0.01	66.1 ± 0.4	20 ± 6	0.33 ± 0.01	994

Tab. 4.5.: Fitparameter der Kurvenanpassung von der Reflektivität im Minimum bei $\sim 7\text{ }\mu\text{m}$ zur Bestimmung der Übergangstemperatur ϑ_c in Abbildung 4.10b und 4.11b mittels Gleichung 4.1.

Der temperaturabhängige Verlauf der Absorption $\alpha(T)$ der Probe 6011_14 aus Abbildung 4.12a zeigt ein ähnliches Verhalten, wie es bei der Emissivität $\varepsilon(T)$ zu beobachten ist. Hier steigt die Absorption im Temperaturbereich von 25 °C bis 150 °C sprunghaft von 64.1% auf 69.5% an. Hieraus resultiert ein Anstieg von $\Delta\alpha = 5.5\%$.

4. Das Lambda/4-Konzept

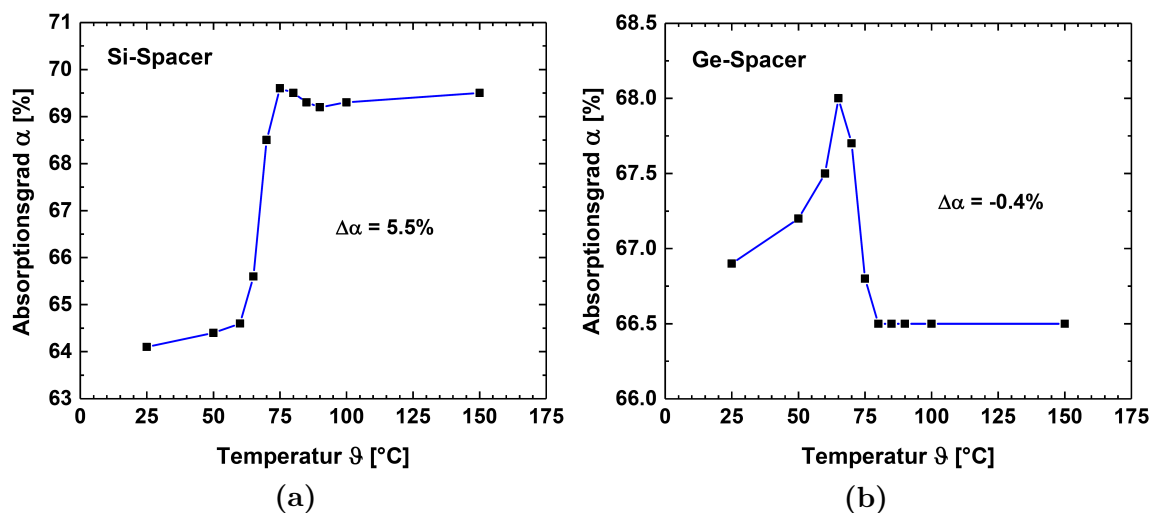


Abb. 4.12.: Temperaturabhängiger Verlauf der solaren Absorption α von zwei verschiedenen Lambda/4-Absorbern. Abb. a) zeigt den Verlauf der Probe 6011_14, die ein 450 nm dickes Si als Spacer-Schicht und eine 30 nm oxidierte V-Schicht besitzt. In b) besitzt die Probe 6011_59 eine 400 nm dicke Ge-Schicht als Spacer und eine 17.5 nm oxidierte V-Schicht.

Ein anderes Bild zeigt das Verhalten der solaren Absorption der Probe 6011_59 aus Abbildung 4.12b. Dort ist nach einer Zunahme der Absorption von $\alpha(25^\circ\text{C}) = 66.9\%$ zu $\alpha(65^\circ\text{C}) = 68.0\%$ eine überkompensierende Abnahme der Absorption vom kalten in den heißen Zustand mit $\alpha(150^\circ\text{C}) = 66.5\%$ zu beobachten.

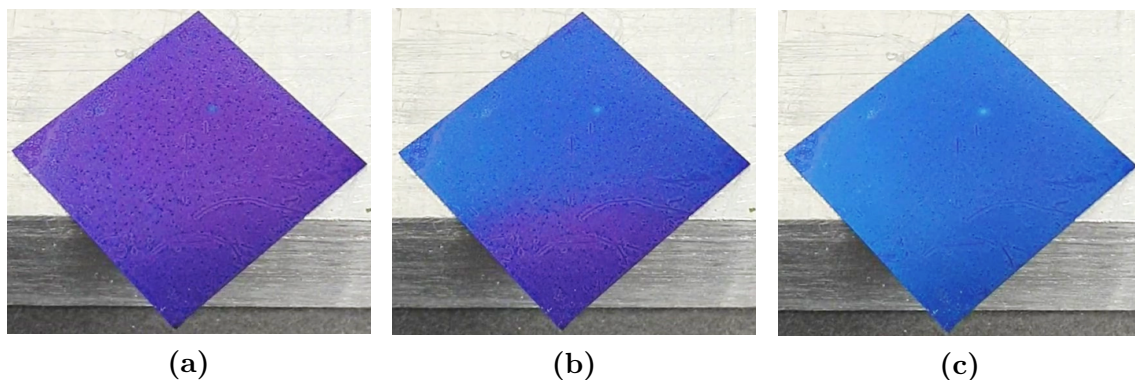


Abb. 4.13.: Fotoaufnahmen eines Lambda/4-Absorbers (6011_64) mit einer 400 nm dicken Ge-Spacer-Schicht und einer 30 nm oxidierten V-Schicht ($25 \times 25 \text{ mm}^2$) auf einem kalten Aluminiumblock: a) Absorber im heißen Zustand (violett farbend), b) während des Abkühlprozesses im Moment des Farbumschlags und c) nach dem Abkühlprozess (hellblau farbend).

Das Schaltverhalten eines Lambda/4-Absorbers mit einer 400 nm dicken Ge-Spacer-Schicht und einer 30 nm oxidierten V-Schicht lässt sich ebenfalls im visuellen Spektralbereich gut beobachten. Die Abbildung 4.13 zeigt Fotoaufnahmen dieser sich

abkühlenden Probe ($25 \times 25 \text{ mm}^2$) auf einem Aluminiumblock. Hierbei wurde der Lambda/4-Absorber zuvor auf einer Heizplatte auf etwa $120 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und auf einen kalten Aluminiumblock gelegt (siehe Abbildung 4.13a). Innerhalb weniger Sekunden ändert sich das farbliche Erscheinungsbild beim Abkühlprozess von dunkelviolett nach hellblau (vgl. Abbildung 4.13b und 4.13c).

4.4. Diskussion der Ergebnisse

Insgesamt konnte das Funktionsprinzip des Lambda/4-Konzeptes erfolgreich erstmals anhand der Spacer-Materialien Si und Ge in Kombination mit einer im Banden oxidierten V-Schicht demonstriert werden. Als ideale Spacer-Schichtdicken haben sich eine 400 nm Ge-Schicht und eine 450 nm Si-Schicht in Kombination mit einer 17.5 nm und 30 nm oxidierten V-Schicht herauskristallisiert, die bei der Oxidation etwa um den Faktor ~ 1.7 anwächst. Die Spacer-Schichten wurden bei Raumtemperatur gesputtert und zeigen in den XRD- und REM-Aufnahmen eine weitestgehend amorphe Struktur.

Zur Einordnung der hier maximal erzielten Emissionsschalthübe von $\Delta\varepsilon = 42.6\%$ (mit Ge-Spacer) und $\Delta\varepsilon = 43.9\%$ (mit Si-Spacer) zeigt ein Vergleich mit den erzielten Werten aus der Literatur von Hendaoui et al. aus [41] und [42], dass das Potential an dieser Stelle noch nicht vollkommen ausgeschöpft wurde. Denn sie erreichten mit einer $\sim 850 \text{ nm}$ dicken SiO_2 Spacer-Schicht und einer $\sim 30 \text{ nm}$ dünnen VO_2 Schicht, die mit Hilfe der gepulsten Laserdeposition hergestellt wurde, einen Emissivitätswert bei Raumtemperatur von $\varepsilon(25^\circ\text{C}) = 22\%$ und im heißen Zustand einen Wert von $\varepsilon(75^\circ\text{C}) = 71\%$, sodass ein $\Delta\varepsilon = 49\%$ erzielt wurde. Der Nachteil beim SiO_2 ist allerdings, dass eine starke Absorptionsbande bei $\sim 10 \mu\text{m}$ den Emissivitätswert bei Raumtemperatur verschlechtert.

Wang et al. [13] erreichten ihr bestes Ergebnis mit einer $\sim 800 \text{ nm}$ dicken HfO_2 -Spacer-Schicht und einer $\sim 50 \text{ nm}$ dünnen VO_2 Schicht, die mit Hilfe eines reaktiven Sputterprozesses bei $460 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt wurde. Ihr ermittelter Emissivitätswert lag bei Raumtemperatur bei $\varepsilon(30^\circ\text{C}) = 13\%$ und stieg im heißen Zustand auf $\varepsilon(80^\circ\text{C}) = 68\%$, sodass eine hohe Änderung der Emissivität von $\Delta\varepsilon = 55\%$ erzielt werden konnte.

Pazidis erreichte in ihrer Dissertation [12] mit einer mit TiO_x -Gradient-Spacer-Schicht und einer SiO_2 -Antireflexbeschichtung eine Emissivität bei Raumtemperatur von $\varepsilon(26^\circ\text{C}) = 19\%$ und im heißen Zustand bei einer Temperatur von $150 \text{ }^\circ\text{C}$

4. Das Lambda/4-Konzept

erhöhte sich dieser Wert auf $\varepsilon(150^\circ\text{C}) = 62\%$. Damit konnte sie einen Schalthub von $\Delta\varepsilon = 43\%$ erreichen.

Entscheidend für die Realisierung hoher Emissionsgrade im heißen Zustand ist nicht nur das Reflexionsverhalten an der Position von $\lambda/4$ (bei $7\ \mu\text{m}$), sondern auch der Wellenlängenbereich $>10\ \mu\text{m}$, der vor allem, wie in Abbildung 4.9 zu sehen durch dickere VO_x -Schichten stärker beeinflusst werden kann als durch dünnere. Bei einer dickeren VO_2 -Schicht ist die Gesamtanzahl der frei beweglichen Ladungsträger im heißen Zustand größer, sodass die Absorption im IR-Spektralbereich, beschrieben durch die dielektrische Funktion in Gleichung 2.12 in Abschnitt 2.2, verstärkt wird. Wahrscheinlich würde die Oxidation einer leicht dickeren V-Schicht als $30\ \text{nm}$ noch etwas bessere Ergebnisse liefern.

Beim Vergleich der kritischen Übergangstemperaturen ϑ_c , die normalerweise bei der Phasenübergangstemperatur von VO_2 bei etwa $\sim 68^\circ$ [38] zu erwarten ist, konnte bei der Probe 6011_14 aus Abbildung 4.10b, die ein $450\ \text{nm}$ dickes Si als Spacer-Schicht und eine $30\ \text{nm}$ oxidierte V-Schicht besitzt, eine Übergangstemperatur von $\vartheta_c = 75.8^\circ\text{C}$ festgestellt werden. Bei der Probe 6011_59 aus Abbildung 4.10b hingegen, die eine $450\ \text{nm}$ dicke Ge-Schicht als Spacer und eine $17.5\ \text{nm}$ oxidierte V-Schicht besitzt, ist eine Übergangstemperatur von $\vartheta_c = 66.1^\circ\text{C}$ zu beobachten, die nahe der Phasenübergangstemperatur von VO_2 liegt.

Die signifikant höher liegende Übergangstemperatur bei der Probe 6011_14 kann dabei vermutlich durch auftretende laterale Schichtspannungen erklärt werden. Bei allen mit dem REM untersuchten Proben, die eine Si-Spacer-Schicht besitzen, konnten kleine Aufwölbungen beobachtet werden (siehe Abbildung 4.14a und 4.14c), die sehr wahrscheinlich beim Oxidationsprozesses durch das Anwachsen der VO_x -Kristalle entstehen und somit laterale Schichtspannungen erzeugen. Die Auswirkung von Schichtspannungen auf die Phasenübergangstemperatur konnten bereits Viswanath et al. [48] bei einer VO_2 -Schicht auf einem Si-Substrat beobachten. Sie konnten beim Hochheizen der Probe einen Anstieg der Schichtspannungen bei einer Übergangstemperatur von etwa $\sim 80^\circ\text{C}$ beobachten. Auch die temperaturabhängige GIXRD-Messung in Abschnitt 4.2 zeigte eine reversible Verschiebung um 0.3° zu einem kleineren Winkel 2Θ des (110)-Reflexes der VO_2 -Phase bei $2\Theta = 27.76^\circ$. Nach der Bragg-Gleichung 3.3 in Abschnitt 3.4 geht dies einher mit einer Vergrößerung des Netzebenenabstands d , was die Schichtspannungen womöglich weiter ansteigen lässt.

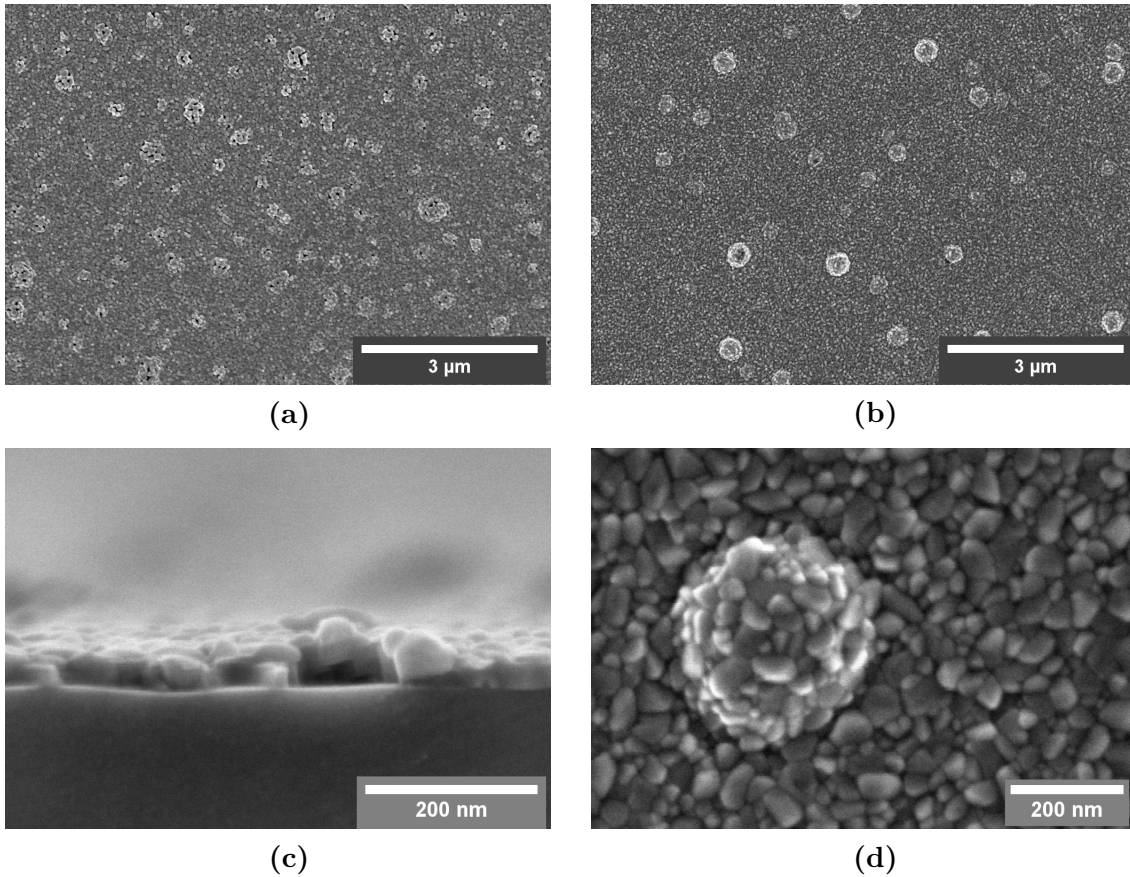


Abb. 4.14.: REM-Aufnahmen optisch schaltender Proben mit Si-Spacer (a) und (c) bzw. mit Ge-Spacer (b) und (d) zur Erklärung lateraler Schichtspannungen.

Bei den Proben mit der Ge-Spacer-Schicht waren die Aufwölbungen nicht zu sehen. Stattdessen konnten viele kleine rundliche Krümel oder auch Wachstumsdefekte beobachtet werden, die während der Ge-Beschichtung entstanden sind und vermutlich durch eine höhere Oberflächenrauigkeit die Schichtspannungen etwas reduzieren. Auch Hendaoui et al. ([41] und [42]) konnten bei der Emissivitätsschaltung eines $\lambda/4$ -Absorbers eine erhöhte Übergangstemperatur von 78°C beobachten. Sie erklären dies durch eine Verstärkung des Hystereseffekts, welche möglicherweise durch eine kleine Kristallgröße und eine hohe Anzahl von Kristalldefekten begünstigt wird. J. Narayana et al. [49] konnten diesen Zusammenhang ebenso beobachten. Wie bereits erwähnt, reagiert das temperaturabhängige Änderungsverhalten der Reflexionskurven der Proben sehr sensitiv auf die Änderung der Bandofenparameter. Daher kann nicht angenommen werden, dass bei allen Proben die optimalen Oxidationsparameter erzielt worden sind, sodass sehr wahrscheinlich bei einigen Proben noch bessere Schalthübe $\Delta\mathcal{E}$ hätten erreicht werden können.

4. Das Lambda/4-Konzept

Zur Einschätzung des Potentials der in dieser Arbeit hergestellten Schichten bezüglich des möglichen Reduktionsvermögens der Stagnationstemperatur im Einsatzbereich eines Solarkollektors wurde die Veröffentlichung von Müller et al. [50] hinzugezogen (siehe Abbildung 8.10 in Abschnitt 8.4). Sie haben die Stagnationstemperaturen eines Solarkollektors als Funktion des solaren Absorptionsgrades α und der Emissivität ε modelliert. Unter der Annahme einer typischen Flachkollektorbauart, einer konstant hohen solaren Absorption von etwa 95% und dem Emissivitätsschalt-
hub von $\varepsilon(25^\circ\text{C}) = 10.2\%$ auf $\varepsilon(150^\circ\text{C}) = 54.1\%$ wäre eine Stagnationstemperatur von 154°C erreichbar. Dieser Wert liegt etwa 14°C über der minimalen Stagnationstemperatur von $\sim 140^\circ\text{C}$, die unter den genannten Annahmen erreicht werden könnte. Gegenüber einem Standardflachkollektor mit einer Stagnationstemperatur von etwa 200°C wäre somit eine Reduktion von 46°C realisierbar.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass mit einem einfachen Bandofenprozess die Oxidation einer dünnen metallischen V-Schicht zu einer optisch schaltenden VO_x -Schicht zur Herstellung eines thermochromen Lambda/4-Absorbers umsetzbar ist. Insgesamt ist dies sehr vielversprechend im Hinblick auf eine mögliche industrielle Produktion. Weiterer Forschungsbedarf an dieser Stelle besteht darin, die solare Absorption weiter zu erhöhen. Zum einen ist dies durch den Einsatz einer infrarottransparenten Antireflexbeschichtung wie z.B. MgF_2 umsetzbar und zum anderen durch Integration einer dünnen absorbierenden Schicht eines bereits bekannten selektiven Absorbermaterials wie z.B. AlN_x oder CrO_xN_y auf dem Al-Substrat.

4.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte erstmals die Funktionsweise des Lambda/4-Absorberkonzeptes anhand der Spacer-Materialien Ge bzw. Si in Kombination mit einer dünnen im Bandofen oxidierten VO_x -Schicht gezeigt werden. Die ideale Schichtdicke des Spacer-Materials Ge bzw. Si lag bei 400 nm bzw. bei 450 nm . Das Aussehen der Oberflächenmorphologie einer optisch schaltenden VO_x -Schicht, deren Kenntnis die Suche der optimalen Ofenparameter wesentlich erleichtert, zeigte in den REM-Aufnahmen eine nahezu geschlossene Schicht aus unterschiedlich kleinen, rundlichen Kristallen. In der optisch schaltenden VO_x -Schicht konnte mit Hilfe von XRD-Messungen die VO_2 und die V_2O_5 -Phase nachgewiesen werden. Darüber hinaus konnte eine Verschiebung des (110)-Reflexes der VO_2 -Phase bei $2\Theta = 27.76^\circ$ von etwa $\Delta_{2\Theta} \approx 0.3^\circ$ gemessen werden. Hierdurch konnte eine reversible Änderung der VO_2 -Kristallstruktur

vom kalten (32 °C) in den heißen (150 °C) Zustand gezeigt werden.

Mit dem Si-Spacer in Kombination mit einer 30 nm dicken V-Schicht, die bei der Oxidation etwa um den Faktor ~ 1.7 anwächst, wurde eine temperaturabhängige Änderung der Reflektivität im Minimum bei $7 \mu\text{m}$ von $\Delta\rho = 73.2\%$ erreicht. Dies führt zu einer Erhöhung der Emissivität von $\varepsilon(25^\circ\text{C}) = 10.2\%$ auf $\varepsilon(150^\circ\text{C}) = 54.1\%$, sodass insgesamt eine Änderung von $\Delta\varepsilon = 43.9\%$ erreicht werden konnte. Der Ge-Spacer mit einer 17.5 nm dicken oxidierten V-Schicht erzielte eine temperaturabhängige Änderung der Reflektivität im Minimum bei $7 \mu\text{m}$ von $\Delta\rho = 66.9\%$. Hieraus resultiert eine Erhöhung der Emissivität von $\varepsilon(25^\circ\text{C}) = 9.1\%$ auf $\varepsilon(150^\circ\text{C}) = 51.7\%$ mit einer Änderung von $\Delta\varepsilon = 42.6\%$. Darüber hinaus konnte der thermochrome Effekt auch im visuellen Spektralbereich durch Fotoaufnahmen sichtbar gemacht werden.

5. Eignung von FeSi_x -Schichten

Auf der Suche nach neuen Materialien, die thermochrome Materialeigenschaften besitzen und die als Alternative für die bisher eingesetzte Vanadiumdioxidschicht in Frage kommen, wurde die Materialklasse der Halbleiter näher in Betracht gezogen. Halbleiter haben besondere elektrische Eigenschaften, zu denen die Erzeugung thermisch aktivierter Ladungsträger gehört, die das Reflexionsverhalten in Abhängigkeit der Temperatur eines Solarabsorbers im infraroten Spektralbereich beeinflussen können (siehe Abschnitt 2.3 und 2.4). Ein besonders interessanter Halbleiter, der nach Literaturrecherche [51] diesbezüglich vielversprechende Eigenschaften aufweist, ist Eisendisilizid (FeSi_2).

In diesem Kapitel geht es nun erstmals um die Frage, ob sich FeSi_x -Schichten für den Einsatz als thermochrome Absorberschicht eignen könnten. Zur Herstellung dieser Schichten wird eine Variation der Temperaturbehandlung während der Prozessierung sowie eine Stöchiometrieänderung mit einem Co-Sputterprozess durchgeführt. Als Untersuchungsmethoden werden das Röntgendiffraktometer und das Rasterelektronenmikroskop zur Phasen- und Morphologieanalyse der Schichten hinzugezogen. Darüber hinaus werden elektrische Leitfähigkeitsmessungen zur Beurteilung der Thermochromie durchgeführt. Abschließend werden optische Messungen mit dem Spektralphotometer und FTIR durchgeführt, um die solaren Absorptions- und die infrarot-optischen Transmissionseigenschaften zu beurteilen.

5.1. Literaturübersicht

Der Halbleiter FeSi_2 bietet eine große Bandbreite an elektrischen und optischen Eigenschaften. Er ist ein bekanntes Material für Anwendungen in den Bereichen der Optoelektronik [52], der Thermoelektrik [53] und der Photovoltaik [54]. Im Bereich der Infrarot-Optik wurden FeSi_2 -Schichten bereits als Antireflexbeschichtung von Metalloberflächen eingesetzt [55].

FeSi_2 -Schichten zeichnen sich durch eine hohe IR-Transparenz bei gleichzeitig hohem

5. Eignung von FeSi_x -Schichten

Absorptionsvermögen im solaren Spektralbereich aus [56] - [58]. Bezogen auf einen möglichen Einsatz als Solarabsorber sind dies besonders günstige Eigenschaften. Die Bandlücke von FeSi_2 liegt bei Raumtemperatur ungefähr bei 0.8 eV [51], was dieses Material für weitere Untersuchungen bezogen auf den Einsatz als möglichen thermochromen Solarabsorber besonders interessant macht. Bost et al. [52] konnten eine temperaturabhängige Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit von FeSi_2 -Schichten um eine Größenordnung von ca. $1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ auf ca. $10 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ im Temperaturbereich von etwa 30 °C bis 250 °C beobachten. Die hierbei ermittelte Aktivierungsenergie lag in diesem Temperaturintervall bei 0.13 eV. Zudem konnten Komabayashi et al. [53] bei RF-gesputterten FeSi_2 -Schichten auf Glas einen Anstieg der Aktivierungsenergie von 0.08 eV auf 0.3 eV in Abhängigkeit verschiedener Prozesstemperaturen zwischen 400 °C und 600 °C beobachten.

Allgemein können FeSi_2 -Schichten in zwei unterschiedlichen Phasen vorliegen. Die α - FeSi_2 -Phase bildet sich erst bei Prozesstemperaturen oberhalb von 1000 °C aus der β -Phase [59], die ein orthorhombisch basiszentriertes Kristallgitter besitzt [60]. Erwähnenswert an dieser Stelle sei noch, dass FeSi_2 eine gute Umweltverträglichkeit besitzt, da es nicht giftig ist, die Ausgangselemente Fe und Si reichlich auf der Erde vorhanden sind und es widerstandsfähig gegen Oxidation, Strahlung und Feuchtigkeit ist [59].

5.2. Präparation

Die Herstellung der Schichten erfolgte zunächst über einen Magnetron-Sputterprozess direkt von einem FeSi_2 -Target (Reinheit 99.5%) mit der Co-Sputteranlage der Firma Dreebit GmbH. Die etwa 100 nm dicken Schichten wurden dabei auf einseitig polierten Si-Substraten (100) der Größe $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$, auf beidseitig polierten Si-Substraten und auf Glassubstraten der Größe $5 \times 5 \text{ cm}^2$ abgeschieden. Als Prozessvariation wurde eine Substrattemperatur von etwa 20 °C (Raumtemperatur) und 300 °C gewählt. Des Weiteren wurde der Einfluss eines zusätzlichen Temperschrittes in einem Vakuumofen für zwei Stunden bei 500 °C bzw. 550 °C untersucht. Außerdem wurde für eine Stöchiometriebestimmung mit Hilfe einer EDX-Messung eine ca. 1.6 μm dicke FeSi_x -Schicht bei Raumtemperatur auf ein $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ großes Saphir-Substrat (Al_2O_3) abgeschieden.

Da die Stöchiometrie, die durch die EDX-Messung ermittelt wurde, signifikant unterhalb von $x = 2$ lag, wurde zusätzlich ein Co-Sputterprozess unter der Verwendung

eines Si-Targets und eines FeSi₂-Targets zur Herstellung der Schichten durchgeführt. Es konnte somit gezielt die Stöchiometrie auf Werte von $x = 1.7 \pm 0.1$ eingestellt werden. Eine Übersicht über die Prozessparameter zur Herstellung der FeSi_x-Schichten ist in Tabelle 5.1 dargestellt.

Beschichtungsparameter	FeSi _x	Si
Sputterleistung [W]	30 - 400 DC	200 / 400 RF
Gasfluss [sccm]	50 Ar	50 Ar
Druck [mbar]	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$
Drosselventilstellung [%]	10	10
Probenrotation [rpm]	13	13
Beschichtungsrate [nm/s]	0.195 (400 W)	0.093 (200 W) / 0.195 (400 W)

Tab. 5.1.: Prozessparameter zur Herstellung der FeSi_x-Schichten mit Hilfe der Co-Sputteranlage der Firma Dreebit GmbH. Es wurden Beschichtungen bei Raumtemperatur und bei 300 °C (set) durchgeführt.

5.3. Phasenanalyse und Morphologieuntersuchung

Um zu klären, wie die FeSi_x-Schichten sich morphologisch und kristallographisch unterscheiden, wurden Röntgenbeugungsanalysen unter streifendem Einfall (GIXRD) durchgeführt und mittels der Software „HighScore Plus“ (Version 3.0) ausgewertet. In der Abbildung 5.1a sind GIXRD-Spektren von FeSi_{1.7}-Schichten, die bei Raumtemperatur (RT) und bei 300 °C Substrattemperatur beschichtet wurden, dargestellt. Um die Röntgenreflexe des Si-Substrats (100) zu identifizieren, wurde das entsprechende GIXRD-Spektrum ebenfalls dargestellt. Zur Identifizierung der gemessenen Reflexe wurden die Literaturdaten von Eisen (Fe) [61], Silizium (Si [62] und [63]) und Luobusait (Fe_{15.36}Si₃₂ bzw. β-FeSi₂) [64] hinzugefügt. Die Notation der entsprechenden chemischen Formel wurde dabei jeweils aus der angegebenen Literaturquelle übernommen. Die Si-Substrat-Reflexe, die in allen gemessenen XRD-Spektren zu sehen sind, liegen bei $2\Theta = 54.67^\circ$ bzw. bei $2\Theta = 55.60^\circ$ und gehören zum (020)-Reflex der „Si₄-Phase“ [62] bzw. zum (131)-Reflex der „Si₈-Phase“ [63]. Die Spektren bei beiden Proben zeigen jeweils nur einen sehr breiten Reflex bei etwa $2\Theta \approx 47^\circ$ (FWHM $\approx 7^\circ$), der auf eine nanokristalline bis amorphe Festkörperstruktur hindeutet. Da es von allen drei Verbindungen Röntgenreflexe in diesem Bereich gibt, kann dieser Reflex nicht eindeutig einer Phase zugeordnet werden. Es kann also beobachtet werden, dass eine Substrattemperatur von 300 °C (set) nicht ausreicht, um eine kristalline FeSi_x-Kristallstruktur zu erzeugen.

5. Eignung von FeSi_x -Schichten

Anders sieht es bei den getemperten Proben in Abbildung 5.1b aus. Hier zeigen die Spektren schmale und klar erkennbare Röntgenreflexe, was auf eine polykristalline Struktur der Schichten hindeutet. Das violette bzw. grüne XRD-Spektrum stammt von einer Probe, die direkt von einem FeSi_2 -Target bei RT bzw. 300°C Substrattemperatur gesputtert und anschließend im Vakuumofen bei 500°C getempert wurde. Das obere, rote XRD-Spektrum stammt von der co-gesputterten Probe (FeSi_2 400 W und Si 200 W), die bei einer Substrattemperatur von 300°C beschichtet und bei 550°C im Vakuumofen getempert wurde.

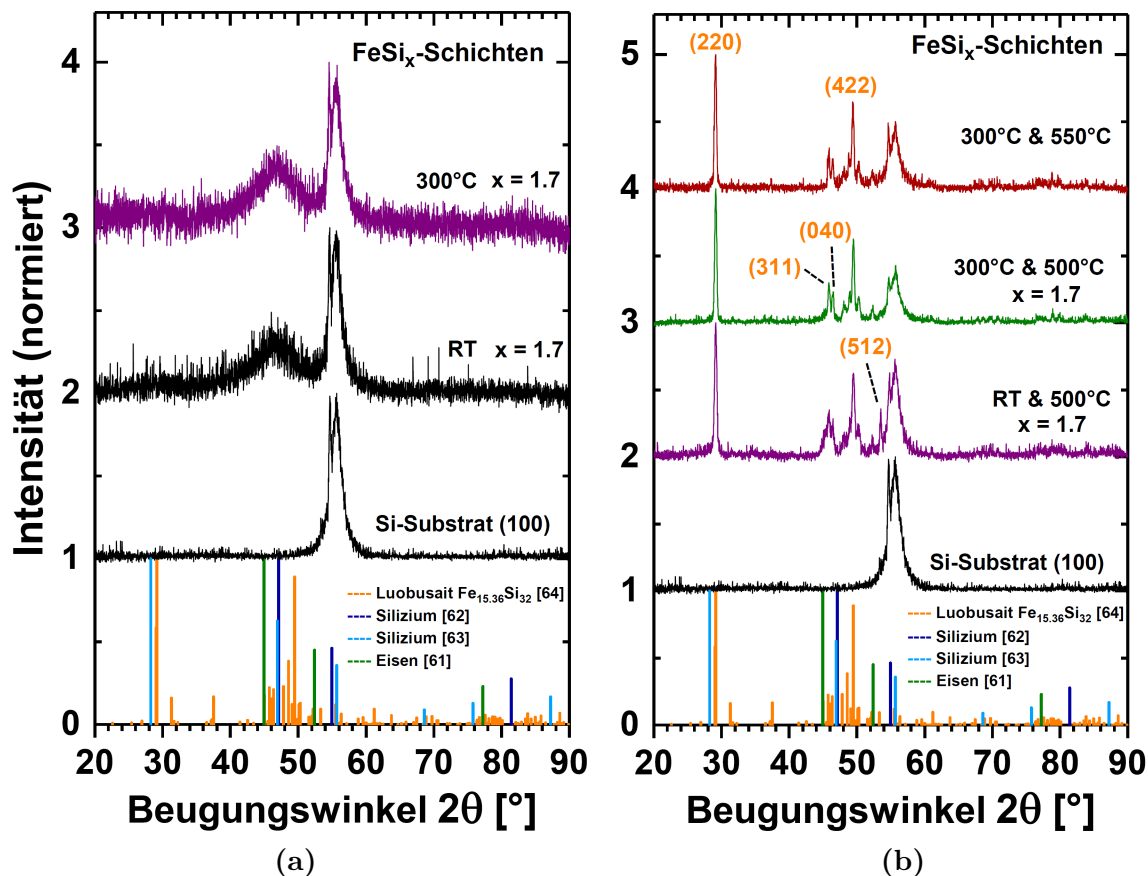


Abb. 5.1.: (a): GIXRD-Spektren von Proben, die bei Raumtemperatur (RT) und bei 300°C Substrattemperatur beschichtet wurden inklusive Literaturdaten von Fe [61], Si ([62] und [63]) und Luobusait ($\text{Fe}_{15.36}\text{Si}_{32}$) [64]. (b): Im Vergleich dazu Proben, die zusätzlich nach der Beschichtung für zwei Stunden bei 500°C bzw. 550°C im Vakuum getempert wurden. Die co-gesputterte Probe (FeSi_2 400 W und Si 200 W) ist in Rot dargestellt.

Bei allen drei Spektren der getemperten FeSi_x -Schichten sind die typischen Reflexe der Luobusait-Phase ($\text{Fe}_{15.36}\text{Si}_{32}$) [64] zu finden. Dazu gehören die Hauptreflexe bei $2\theta = 29.1^\circ$ (220), $2\theta = 49.5^\circ$ (422) und der Doppelreflex bei $2\theta = 45.87^\circ$ (331) und

5.3. Phasenanalyse und Morphologieuntersuchung

$2\Theta = 46.46^\circ$ (040). Bei der Probe, die bei Raumtemperatur (RT) mit Hilfe des FeSi_2 -Targets hergestellt und anschließend bei 500°C im Vakuum getempert wurde, ist zusätzlich bei $2\Theta = 53.5^\circ$ der (512)-Reflex der Luobusait-Phase ($\text{Fe}_{15.36}\text{Si}_{32}$) zu erkennen, der bei den anderen Proben nicht zu sehen ist.

Eine detaillierte Auflistung aller gemessenen Reflexe inklusive Vergleich mit Literaturdaten ist in Tabelle A.2 im Anhang zu finden. Bei den direkt vom FeSi_2 -Target gesputterten Schichten ist ein kleiner Reflex bei $2\Theta = 52.3^\circ$ zu sehen, der zum (020)-Reflex der Fe-Phase bei $2\Theta_{\text{Lit.}} = 52.39^\circ$ [61] passen könnte. Da aber auch der (042)-Reflex der Luobusait-Phase ($\text{Fe}_{15.36}\text{Si}_{32}$) bei $2\Theta_{\text{Lit.}} = 52.15^\circ$ [64] liegt, könnte es sich hierbei auch um eine leichte Verschiebung des Reflexes handeln.

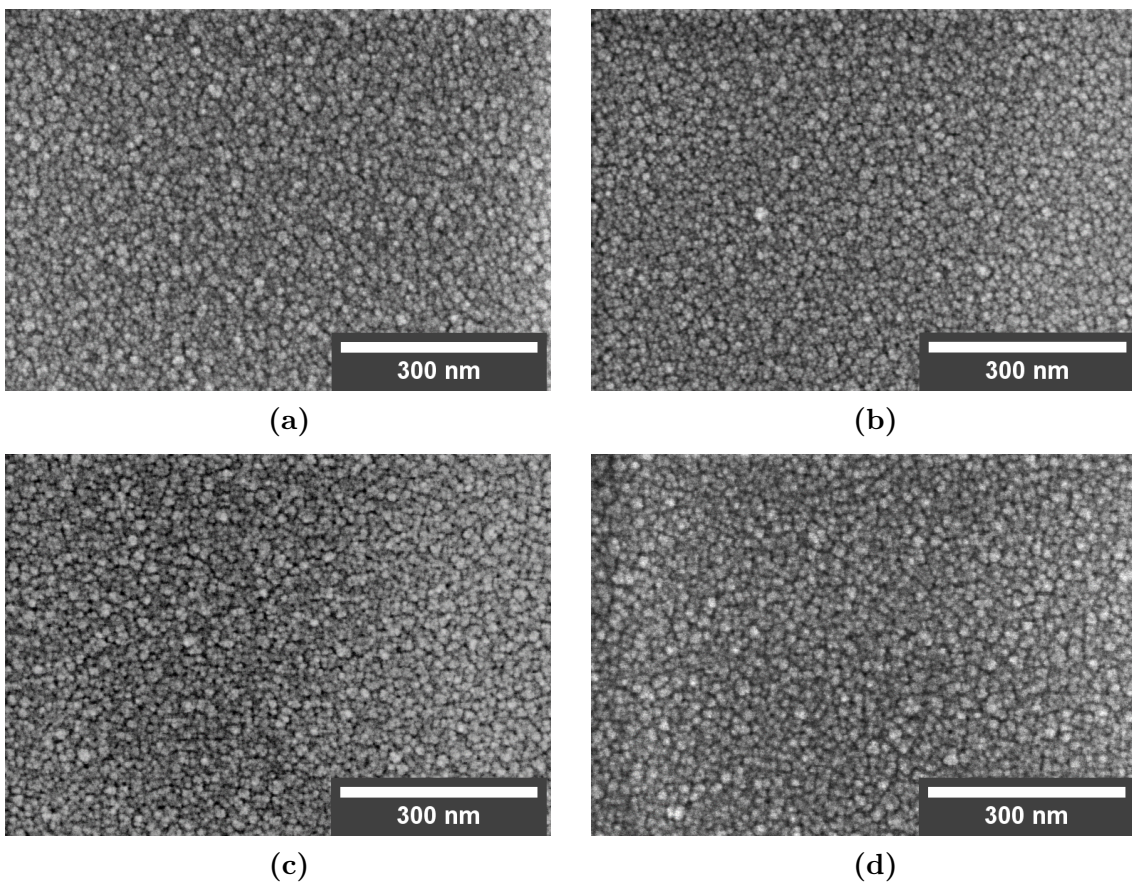


Abb. 5.2.: REM-Aufnahme von der Oberfläche einer Probe, die bei Raumtemperatur (a), bei 300°C Substrattemperatur (b) und bei 300°C Substrattemperatur beschichtet und zusätzlich im Vakuumofen bei 500°C für zwei Stunden getempert wurde (c). Die co-gesputterte Probe (FeSi_2 400 W und Si 200 W), die bei 300°C Substrattemperatur beschichtet und bei 550°C für zwei Stunden im Vakuumofen getempert wurde, ist in (d) zu sehen.

5. Eignung von FeSi_x -Schichten

Den Hinweis auf ein mögliches Vorhandensein von zusätzlichem Eisen lieferte eine EDX-Messung einer etwa $1.6 \mu\text{m}$ dicken FeSi_x -Schicht auf einem Saphir-Substrat (Al_2O_3). Hierbei konnte eine Stöchiometrie von $x = 1.7 \pm 0.1$ festgestellt werden, die von der erwarteten Stöchiometrie von $x = 2$ abweicht.

Die Untersuchung der morphologischen Eigenschaften der FeSi_x -Schichten erfolgte mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) S-4800. In Abbildung 5.2 (a-c) sind REM-Aufnahmen der Oberfläche verschiedener FeSi_x -Schichten dargestellt. In Abbildung 5.2a wurde die Probe bei Raumtemperatur und in Abbildung 5.2b bei 300°C Substrattemperatur hergestellt. Die Abbildung 5.2c zeigt eine Probe, die ebenfalls bei 300°C Substrattemperatur beschichtet und zusätzlich im Vakuumofen bei 500°C für zwei Stunden getempert wurde.

Die Oberflächenmorphologie der co-gesputterten Probe (FeSi_2 400 W und Si 200 W), die bei 300°C Substrattemperatur beschichtet und bei 550°C für zwei Stunden im Vakuumofen getempert wurde, ist in Abbildung 5.2d zu sehen. Bei allen vier Proben sind im Gegensatz zu den GIXRD-Spektren keine großen Unterschiede in der Oberflächentopologie festzustellen. Bei allen Proben ist eine feinkörnige Struktur sichtbar.

Die Abbildung 5.3 zeigt REM-Aufnahmen vom Querbruch der Probe, die bei Raumtemperatur mit einer Schichtdicke von $(97 \pm 2) \text{ nm}$ (siehe 5.3a) und bei 300°C Substrattemperatur mit einer Schichtdicke von $(106 \pm 2) \text{ nm}$ (siehe 5.3b) beschichtet wurde. Die Abbildung (5.3c) zeigt einen Querbruch der Probe, die bei 300°C Substrattemperatur beschichtet und nachträglich bei 500°C für zwei Stunden getempert wurde und eine Schichtdicke von $(93 \pm 2) \text{ nm}$ aufweist. In Abbildung 5.3d ist zusätzlich der Querbruch der co-gesputterten Probe dargestellt, die bei 300°C Substrattemperatur und 550°C im Vakuumofen hergestellt wurde und eine Schichtdicke von $(181 \pm 3) \text{ nm}$ besitzt. Es ist zu erkennen, dass die Proben, die nicht bei 500°C im Ofen getempert wurden, ein säulenartiges Schichtwachstum aufweisen (siehe Abbildung 5.3a und 5.3b). Durch das Tempern im Vakuumofen bei 500°C wurde diese Struktur bei den Proben aus Abbildung 5.3c und 5.3d aufgebrochen und es haben sich stattdessen verschiedenartige Kristalle mit unterschiedlichen Ausrichtungen gebildet. Beim Vergleich des Querbruchs der Probe aus Abbildung 5.3c mit der co-gesputterten Probe (FeSi_2 400 W und Si 200 W) aus Abbildung 5.3d fällt auf, dass die co-gesputterte Probe etwas kompakter mit einer etwas feineren und leicht säulenartigen Kristallstruktur aufgebaut ist und aufgrund des Co-Sputterns bei gleicher Beschichtungszeit etwa eine doppelt so hohe Schichtdicke erreicht wird.

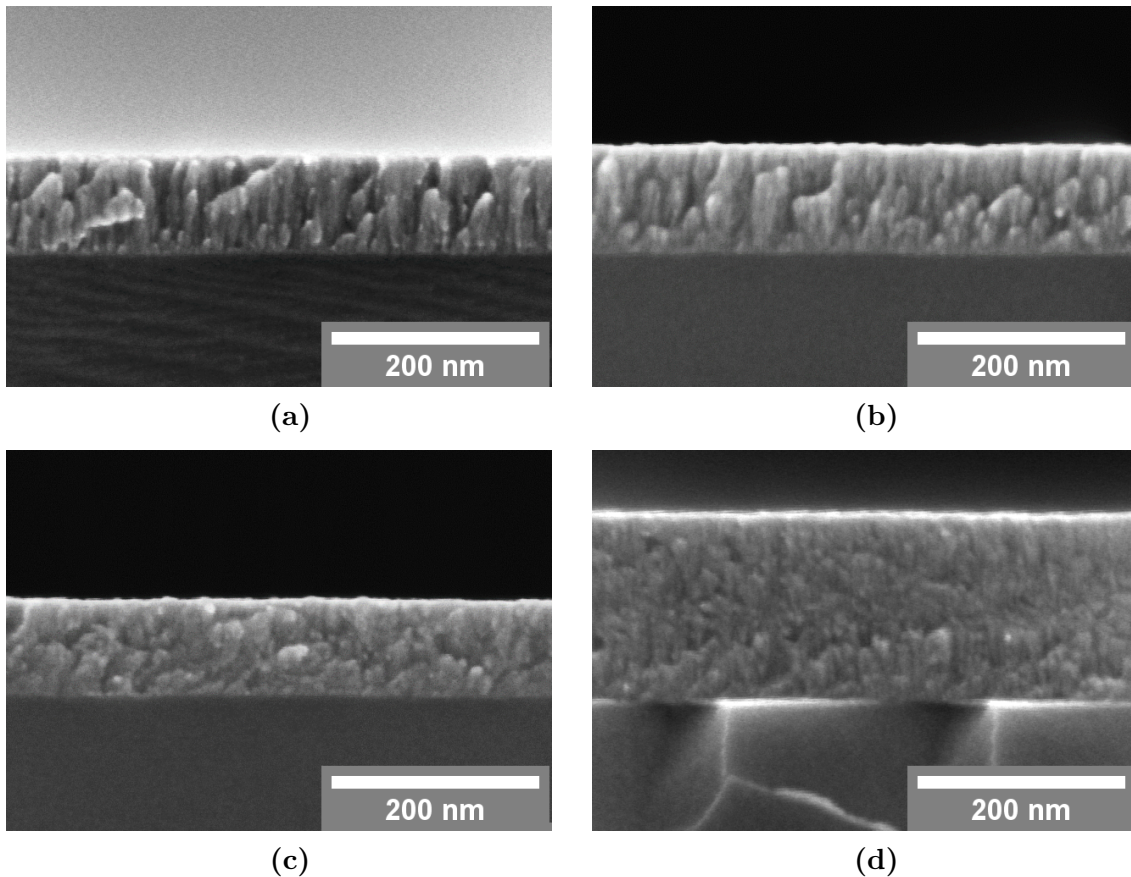


Abb. 5.3.: REM-Aufnahme vom Querbruch einer Probe, die bei Raumtemperatur (a), bei 300 °C Substrattemperatur (b), bei 300 °C Substrattemperatur beschichtet und zusätzlich im Vakuumofen bei 500 °C für zwei Stunden getempert wurde (c) und einer co-gesputterten Probe (FeSi₂ 400 W und Si 200 W), die bei 300 °C Substrattemperatur beschichtet und bei 550 °C für zwei Stunden im Vakuumofen getempert wurde (d).

5.4. Elektrische und optische Eigenschaften

Die Phasenanalyse hat gezeigt, dass eine Nachbehandlung der Proben im Vakuumofen ein wesentlicher Prozessschritt zur Beeinflussung der Kristallinität ist. Inwiefern sich dies nun auf die spezifische Leitfähigkeit im Temperaturbereich zwischen 80 K und 500 K auswirkt und ob die Leitfähigkeitsanforderungen an ein thermochromes Material aus Abschnitt 2.3 erfüllt werden können, wird im folgenden Abschnitt untersucht.

Dazu ist in Abbildung 5.4 die spezifische Leitfähigkeit einer co-gesputterten Schicht (schwarze Kurve mit FeSi₂ 400 W und Si 200 W) und mehrerer direkt vom FeSi₂-Target gesputterter FeSi_x-Schichten auf Glas dargestellt, die unter verschiedenen

5. Eignung von FeSi_x -Schichten

Temperatureinflüssen hergestellt wurden. Es ist zu erkennen, dass sich die Leitfähigkeit der FeSi_x -Schichten, die direkt vom FeSi_2 -Target gesputtert wurden (blaue und rote Kurven), je nach Beschichtungstemperatur und Ofentempersschritt deutlich verändert. Dabei sinkt die Leitfähigkeit durch das Vakuumtempern spürbar ab. Auf diese Weise lässt sich die Leitfähigkeit einer bei Raumtemperatur (RT) hergestellten Schicht um nahezu zwei Größenordnungen reduzieren.

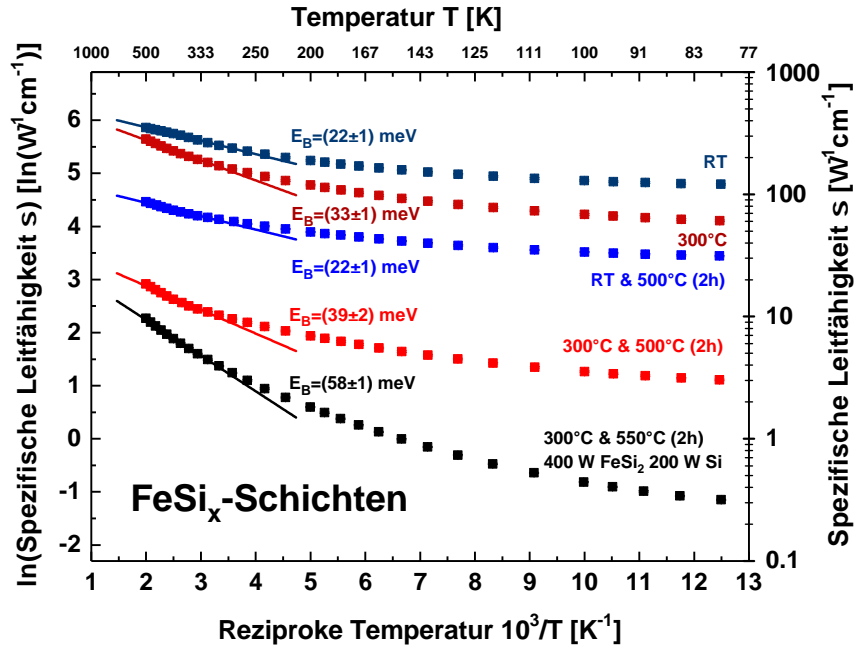


Abb. 5.4.: Vergleich der spezifischen Leitfähigkeit zwischen 80 K und 500 K von FeSi_x -Schichten auf Glas, die bei RT (blau) oder 300 °C (rot) abgeschieden und teils im Anschluss bei 500 °C bzw. 550°C für zwei Stunden im Vakuumofen getempert wurden. Eine co-gesputterte Probe (FeSi_2 400 W und Si 200 W) ist dabei in Schwarz dargestellt.

Erhöht man nun den Si-Gehalt der FeSi_x -Schichten durch einen Co-Sputterprozess bei 300 °C (FeSi_2 400 W und Si 200 W) mit anschließendem Tempersschritt, so lässt sich die Leitfähigkeit noch weiter reduzieren und gleichzeitig die Änderung mit der Temperatur etwas erhöhen (schwarze Kurve). Die ermittelten Aktivierungsenergien aus Abbildung 5.4, die in dieser Arbeit nach Abschnitt 2.4 insbesondere auch als Maß zur Beurteilung der vorliegenden thermochromen Eigenschaften dienen, liegen dabei im Bereich zwischen $E_B = (22 \pm 1) \text{ meV}$ und $E_B = (58 \pm 1) \text{ meV}$ und wurden unter Verwendung von Gleichung 2.19 aus Abschnitt 2.4 und mit Hilfe einer linearen Regression im Temperaturbereich zwischen 300 K und 500 K ermittelt (siehe auch Tabelle A.3 im Anhang). Auffällig hierbei ist, dass die ermittelten Aktivie-

rungsenergien im Vergleich zum Literaturwert eines kristallinen FeSi_2 -Halbleiters mit $E_B = 400 \text{ meV}$ [51] sehr niedrig sind.

Nachdem der Einfluss des Temperns auf die spezifische Leitfähigkeit näher betrachtet wurde, geht es nun darum, eine grobe Tendenz vom Einfluss einer Stöchiometrieänderung in Form einer Erhöhung des Si-Gehaltes der FeSi_x -Schichten zu untersuchen. Hierzu ist in Abbildung 5.5 die spezifische Leitfähigkeit co-gesputterter FeSi_x -Schichten auf Glas dargestellt, die bei Raumtemperatur (RT) hergestellt wurden und unterschiedliche Si-Gehalte besitzen. Es wird deutlich, dass die spezifische Leitfähigkeit über einen weiten Bereich allein mit Hilfe einer Änderung der Stöchiometrie der FeSi_x -Schichten gesteuert werden kann. Damit lässt sich durch eine Stöchiometrieänderung das Leitfähigkeitsverhalten in ähnlicher Weise ändern, wie es durch eine Temperung im Vakuumofen erreicht werden kann.

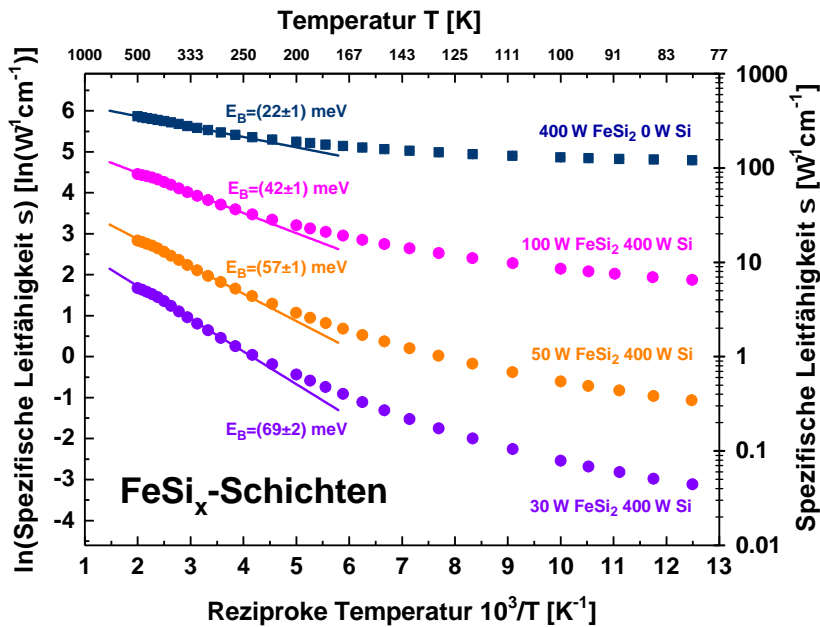


Abb. 5.5.: Spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur von 80 K bis 500 K co-gesputterter FeSi_x -Schichten auf Glas, die bei Raumtemperatur (RT) und unterschiedlichen Sputterleistungen hergestellt wurden.

Hierbei kann beobachtet werden, dass sich mit steigendem Si-Gehalt einerseits die Leitfähigkeit deutlich reduzieren lässt und andererseits die Änderung mit steigender Temperatur bzw. die Aktivierungsenergie E_B zunimmt. Insgesamt konnte eine Änderung der spezifischen Leitfähigkeit von bis zu zwei Größenordnungen im Bereich von 80 K – 500 K erreicht werden (violette Kurve). Die ermittelten Aktivierungsenergien in Abbildung 5.5 liegen dabei im Bereich zwischen $E_B = (22 \pm 1) \text{ meV}$ und $E_B = (69 \pm 2) \text{ meV}$ und wurden genau wie in Abbildung 5.4 mit Hilfe einer linea-

5. Eignung von FeSi_x -Schichten

ren Regression im Temperaturbereich zwischen 300 K und 500 K bestimmt. Eine Übersicht aller Ergebnisse ist in Tabelle A.3 im Anhang zu finden. Die Aktivierungsenergien der co-gesputterten FeSi_x -Schichten zeigen, ähnlich wie bei den zuvor untersuchten getemperten FeSi_x -Schichten, sehr niedrige Werte. Zudem lassen sich bei den getemperten Schichten aus Abbildung 5.4 nicht die typischen Bereiche des Verlaufs der logarithmisch aufgetragenen Leitfähigkeit eines kristallinen Halbleiters zuordnen (vgl. Abbildung 2.6 in Abschnitt 2.4). Aus diesen Gründen wird im folgenden Abschnitt die Untersuchung zur Klärung des möglichen Leitfähigkeitsmechanismus weiter vertieft:

Die GIXRD-Messungen in Abschnitt 5.3 haben gezeigt, dass die FeSi_x -Schichten, die bei Raumtemperatur hergestellt wurden, eine amorphe bis nanokristalline Kristallstruktur besitzen. Da für amorphe Halbleiter der besondere Leitfähigkeitsmechanismus der Hoppingleitfähigkeit typisch ist [21], soll nun geprüft werden, ob eine $T^{-1/4}$ -Abhängigkeit der Leitfähigkeit zu beobachten ist, die nach Gleichung 2.20 aus Abschnitt 2.4 theoretisch zu erwarten wäre.

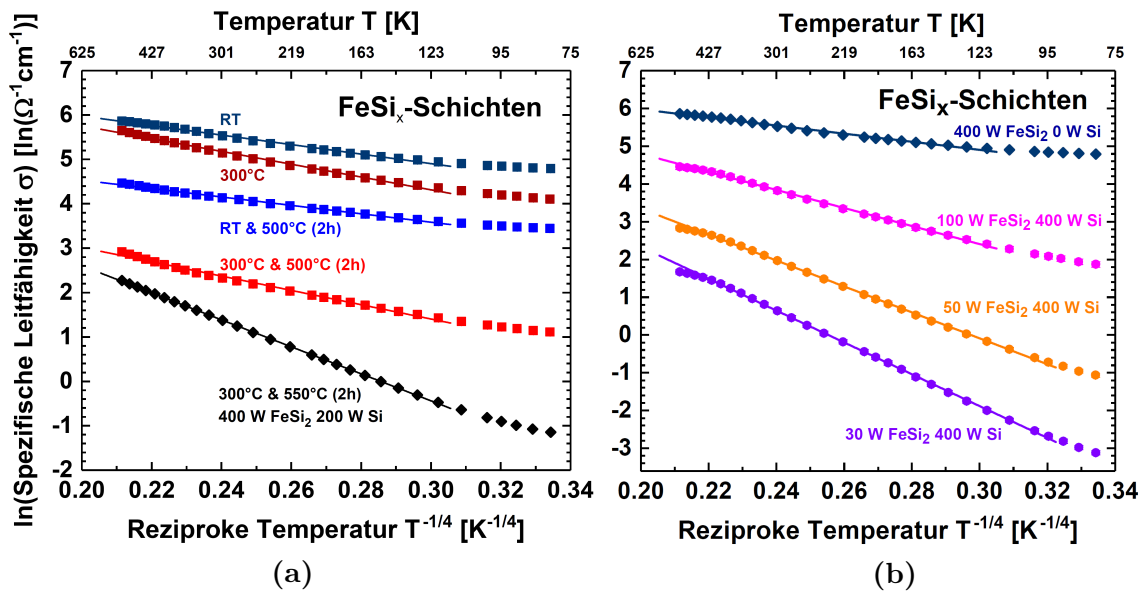


Abb. 5.6.: Auftragung des Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit zwischen 80 K und 500 K in Abhängigkeit der Temperatur $T^{-1/4}$ verschiedener FeSi_x -Schichten auf Glas inklusive linearer Regression zur Beurteilung des Leitfähigkeitsmechanismus. In (a) ist der Einfluss verschiedener Temperatureinflüsse dargestellt. Eine zusätzlich co-gesputterte Probe (FeSi_2 400 W und Si 200 W) ist dabei in Schwarz dargestellt. (b): Bei Raumtemperatur co-gesputterte FeSi_x -Schichten mit verschiedenen Si-Gehalten.

Dazu ist in Abbildung 5.6 die spezifische Leitfähigkeit von verschiedenen FeSi_x -Schichten auf Glas inklusive linearer Regression logarithmisch in Abhängigkeit der Temperatur $T^{-1/4}$ zwischen 80 K und 500 K aufgetragen. Die Abbildungen 5.6a und 5.6b zeigen, dass sowohl die bei Raumtemperatur hergestellten Proben (amorphe Festkörperstruktur) als auch die bei 500 °C getemperten Proben (feinkristalline Kristallstruktur) einen linearen Zusammenhang über einen weiten Temperaturbereich von 120 K bis etwa 440 K aufweisen. Somit kann die Hoppingleitfähigkeit als dominierender Leitfähigkeitsmechanismus identifiziert werden.

Beim Vergleich der spezifischen Leitfähigkeit von FeSi_x -Schichten auf Glas im Temperaturbereich eines Solarkollektors zwischen -50 °C und 225 °C in Abbildung 5.7a und 5.7b liegt die Änderung der spezifischen Leitfähigkeit bei den Proben, die ein Niveau der Leitfähigkeit im Bereich von $10 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ und niedriger aufweisen, nur knapp unterhalb einer Größenordnung.

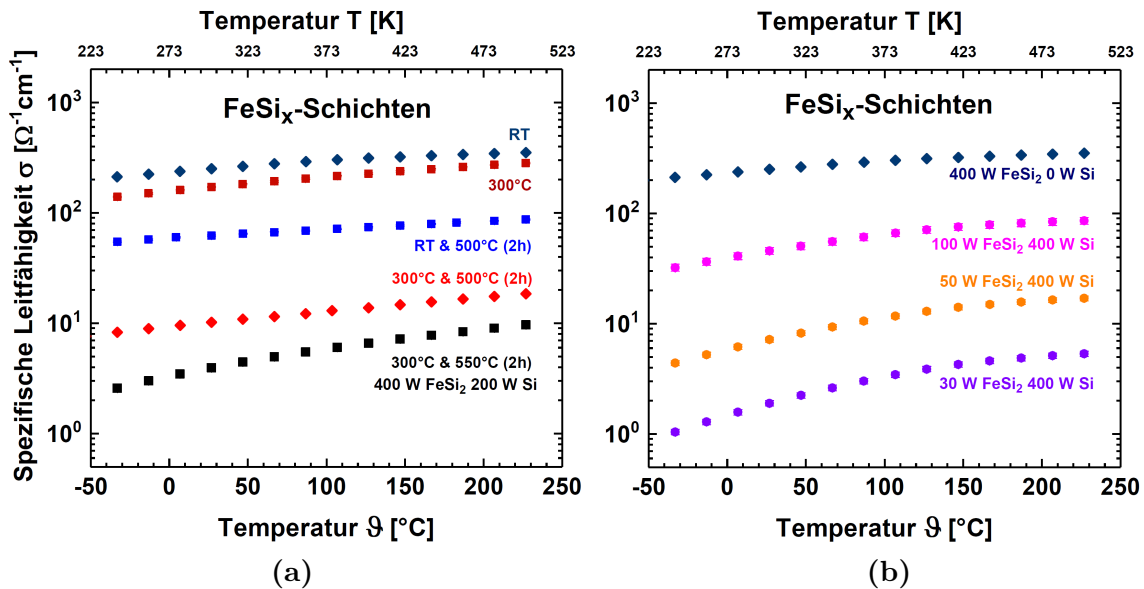


Abb. 5.7.: (a): Vergleich der spezifischen Leitfähigkeit im Temperaturbereich eines Solarkollektors zwischen -50 °C und 225 °C von FeSi_x -Schichten auf Glas, die unter verschiedenen Temperatureinflüssen hergestellt wurden. Eine co-gesputterte Probe (FeSi_2 400 W und Si 200 W) ist dabei in Schwarz dargestellt. (b): Vergleich von co-gesputterten FeSi_x -Schichten auf Glas, die bei Raumtemperatur (RT) hergestellt wurden und unterschiedliche Si-Gehalte besitzen.

Beim Vergleich mit den Leitfähigkeitsanforderungen an ein thermochromes Material in Abbildung 2.5 aus Abschnitt 2.3 liegen diese Proben genau in einem Leitfähigkeitsbereich, in dem eine Änderung vom kalten in den heißen Zustand zu einer Reduktion der Reflexion bei 7 μm führen würde. Damit könnten diese Schichten

5. Eignung von FeSi_x -Schichten

potentiell geeignet sein, um den Emissionsgrad \mathcal{E} einer Absorberschicht mit steigender Temperatur zu erhöhen. In einem nächsten Schritt wurden zusätzlich optische Messungen an den Schichten durchgeführt, um generell das Potential dieser Schichten als Absorberschicht genauer zu untersuchen.

Die Abbildungen 5.8a und 5.8b zeigen Transmissions- und Reflexionsmessungen im solaren Spektralbereich zwischen 250 nm und 2500 nm unterschiedlich hergestellter $\text{FeSi}_{1.7}$ -Schichten auf Glas. Diese Schichten wurden direkt von einem FeSi_2 -Target gesputtert und besitzen eine Schichtdicke, die im Bereich von (98 ± 7) nm liegt.

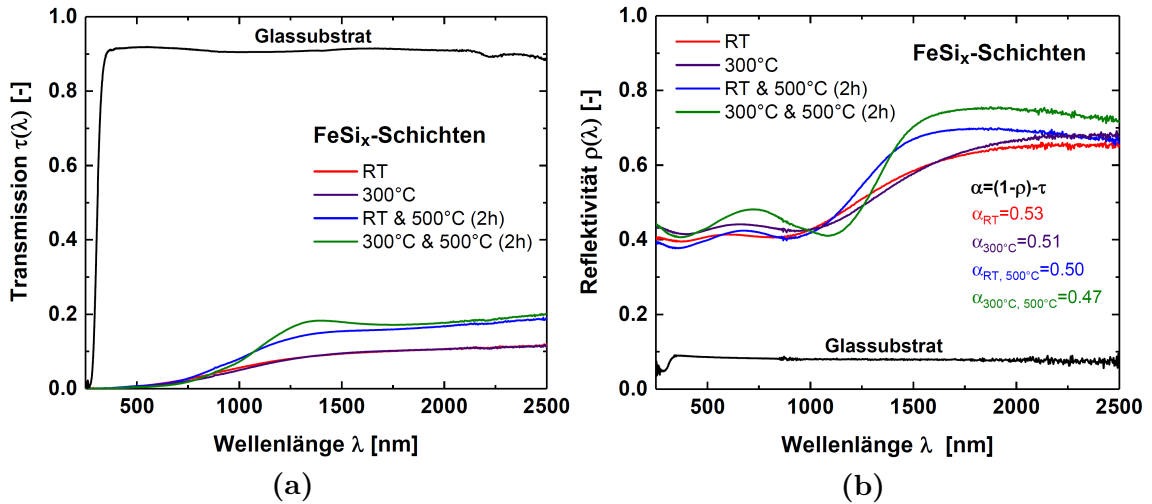


Abb. 5.8.: Transmissions- und Reflexionsspektren (a) und (b) verschieden hergestellter $\text{FeSi}_{1.7}$ -Schichten auf Glas inklusive des berechneten solaren Absorptionsgrades ($\alpha = (1-R) - T$).

Es ist zu beobachten, dass die Transmissions- und Reflexionskurven der bei 500 °C getemperten Schichten in beiden Fällen im Nahinfrarotbereich etwas über den nicht getemperten Proben liegen. Bei der Berechnung des solaren Absorptionsgrades α der Schichten über $\alpha = (1-\rho) - \tau$, wobei die integralen Größen ρ und τ den solaren Reflexions- bzw. Transmissionsgrad widerspiegeln (vgl. Gl. 2.4 in Abschnitt 2.1), ist zu beobachten, dass die bei RT bzw. bei 300 °C hergestellten Proben einen etwas höheren solaren Absorptionsgrad aufweisen (vgl. Abbildung 5.8b).

Die IR-Transmission der entsprechend auf beidseitig poliertem Si-Substrat hergestellten FeSi_x -Schichten ist in Abbildung 5.9a dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Probe (FeSi_x co Si (200 W) 300 °C & 550 °C) mit der geringsten spez. Leitfähigkeit aus Abbildung 5.7a die höchste IR-Transmission aufweist.

Mit Hilfe ellipsometrischer Messungen wurden von dieser co-gesputterten Probe der Brechungsindex n und der Extinktionskoeffizient k in Abhängigkeit der Wellenlänge

ermittelt (siehe Abbildung 5.9b). Wie durch die hohe IR-Transparenz zu erwarten, zeigt die Probe im IR-Spektralbereich zwischen $2\ \mu\text{m}$ und $20\ \mu\text{m}$ einen geringen Extinktionskoeffizienten k und im solaren Spektralbereich zwischen $0.25\ \mu\text{m}$ und $2\ \mu\text{m}$ einen deutlich höheren.

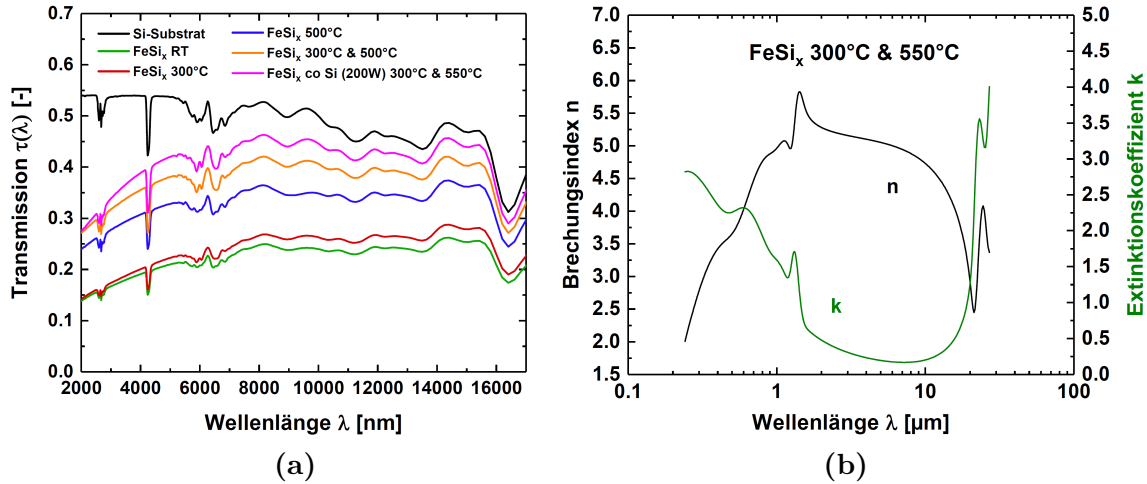


Abb. 5.9.: (a): IR-Transmissionsspektren von verschieden hergestellten FeSi_x-Schichten auf beidseitig poliertem Si-Substrat. (b): Mit Hilfe von ellipsometrischen Messungen ermittelter Brechungsindex n und Extinktionskoeffizient k in Abhängigkeit der Wellenlänge von einer co-gesputterten Probe (FeSi₂ 400 W und Si 200 W).

5.5. Diskussion der Ergebnisse

Nach der Herstellung der ersten FeSi_x-Schichten, die direkt vom FeSi₂-Target gesputtert wurden, ergab eine EDX-Analyse einer $1.6\ \mu\text{m}$ dicken Schicht auf einem Saphir-Substrat (Al_2O_3) eine Stöchiometrie von $x = 1.7 \pm 0.1$. Aus diesem Grund wurden weitere Proben durch einen Co-Sputterprozess (400 W FeSi₂ und 200 W Si) hergestellt, um qualitativ den Einfluss einer Erhöhung des Si-Anteils zu untersuchen. Das Ergebnis der GIXRD-Analyse von Proben, die bei Raumtemperatur oder $300\ \text{°C}$ Substrattemperatur gesputtert wurden, ergab eine amorphe bis nanokristalline Kristallstruktur. Erst ein zusätzliches Tempern der Proben im Vakuumofen für zwei Stunden bei $500\ \text{°C}$ erzeugt polykristalline Kristallstrukturen, die sich in den GIXRD-Spektren als klar erkennbare Röntgenreflexe widerspiegeln. Eine Bildung polykristalliner Kristallstrukturen in FeSi₂-Schichten durch eine Temperung ab $500\ \text{°C}$ konnten auch Hong et al. [59] und Kakemoto et al. [65] beobachten. Bei der Auswertung

5. Eignung von FeSi_x -Schichten

der Spektren getemperter Proben konnten die gemessenen Röntgenreflexe der β - FeSi_2 -Phase (Luobusait) und dem Si-Substrat zugeordnet werden. Einen deutlichen Unterschied in den GIXRD-Spektren zwischen der co-gesputterten und den direkten vom FeSi_2 -Target gesputterten Schichten lässt sich nicht erkennen. Einen eventuellen Hinweis auf eine Unterstöchiometrie in den Schichten, die durch eine EDX-Analyse festgestellt wurde ($x = 1.7 \pm 0.1$), könnte ein kleiner Reflex bei $2\Theta = 52.3^\circ$ geben, der mit dem (020)-Reflex der Fe-Phase bei $2\Theta_{\text{Lit.}} = 52.39^\circ$ [61] übereinstimmt. Eine mögliche Bildung einer unterstöchiometrischen Phase, wie z.B. Xifengite ($\text{Fe}_{10}\text{Si}_6$) [66], lässt sich durch die GIXRD-Spektren nicht eindeutig nachweisen. Da für die GIXRD-Messungen die FeSi_x -Schichten auf Si-Substraten mit einer etwa 1.7 nm dünnen nativen SiO_2 -Schicht prozessiert wurden, kann eine mögliche Diffusion von Fe in das Substratmaterial nicht ganz ausgeschlossen werden.

Die Analyse der Probenoberflächen mittels REM zeigte eine nanoporöse und feinkörnige Oberflächenmorphologie, die ein vergleichbares Erscheinungsbild liefert wie Hong et al. [59] beobachten konnten. Erstaunlich hierbei ist, dass kaum ein Unterschied zwischen getemperten und nicht getemperten Proben zu sehen war. Die Querschnittsbilder der Proben, die nicht getempert wurden, zeigten jedoch ein klar erkennbares Säulenwachstum der Schichten. Bei den nachträglich getemperten Proben hingegen konnte eine randomisierte feinkristalline Kornstruktur beobachtet werden. Nach dem Zonen-Modell von Thornton [67], welches die Struktur und Topographie gesputterter Schichten beschreibt, ist das Säulenwachstum eine oft beobachtete Form der Schichtstruktur, die neben der Temperatur auch vom Ar-Druck während der Beschichtung abhängig ist.

Einen großen Einfluss hatten die unterschiedlichen Prozessparameter dagegen auf die elektrische Leitfähigkeit. Deren Kenntnis spielt zur Erreichung der gewünschten Leitfähigkeit und der infrarot-optischen Eigenschaften aus Abschnitt 2.3 eine besonders wichtige Rolle. Die Experimente haben gezeigt, dass die Leitfähigkeit der direkt vom FeSi_2 -Target gesputterten FeSi_x -Schichten durch die Erhöhung der Substrattemperatur auf 300°C und durch ein Vakuumtempern deutlich reduziert werden konnte.

Die Leitfähigkeit der co-gesputterten FeSi_x -Schichten konnte dagegen durch eine kontrollierte Reduktion des Eisengehaltes in den amorphen Schichten über einen weiten Bereich herabgesetzt werden. Insgesamt liegt die Änderung der Leitfähigkeit zwischen 80 K und 500 K dabei etwa im Bereich von ein bis zwei Größenordnungen. Die Erniedrigung der Leitfähigkeit bei Erhöhung der Substrattemperatur oder nach

zusätzlicher Temperung kann durch eine sinkende Zahl an Störstellen erklärt werden. Da die anfangs amorphen Schichten durch die Temperung vermehrt kristalline Gitterstrukturen bilden, sinkt die Anzahl der Störstellen, die durch Defekte im Kristallgitter hervorgerufen werden, und damit auch deren Beitrag zur Leitfähigkeit. Dem gegenüber steht der zusätzliche Beitrag durch die Zunahme der Beweglichkeit, die die Leitfähigkeit ansteigen lässt, da in kristallinen Halbleitern die Elektronen weniger stark gestreut werden als in amorphen. Die REM-Bilder zeigen jedoch eine polykristalline Struktur mit vielen kleinen Körnern. Somit existiert eine hohe Anzahl an Korngrenzen, die möglicherweise die Beweglichkeit der Elektronen weiterhin stark limitieren.

Das Niveau der Leitfähigkeit der co-gesputterten, amorphen Schichten wird bestimmt durch den Eisengehalt in den amorphen FeSi_x -Schichten. Die Eisenatome wirken dabei als Donatoren, die die Anzahl der verfügbaren Ladungsträger im Material mitbestimmen. Wird deren Anteil reduziert, so sinkt das Niveau der Leitfähigkeit der Schichten.

Einen Hinweis über die Art des Transportmechanismus liefert die Auftragung des Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur $T^{-1/4}$. Da bei allen Proben über einen weiten Temperaturbereich ein linearer Zusammenhang zu beobachten ist, kann die in Abschnitt 2.4 beschriebene Hoppingleitfähigkeit als dominierender Transportmechanismus identifiziert werden. Dass eine Hoppingleitfähigkeit, die eher typisch für amorphe Halbleiter ist, auch in polykristallinen β - FeSi_2 -Schichten zu beobachten ist, konnte ebenfalls von Tassis et al. [57] nachgewiesen werden. Die zu beobachtende Stagnation der Leitfähigkeit bei den amorphen Proben im Bereich höherer Temperaturen, die zu einer Abweichung der $T^{-1/4}$ -Abhängigkeit führt, wird vermutlich ausgelöst durch eine zunehmende Elektron-Phonon-Streuung an der amorphen Festkörperstruktur.

Die ermittelten Aktivierungsenergien E_B der getemperten und der amorphen FeSi_x -Schichten liegen im Bereich zwischen (22 ± 1) eV und (69 ± 1) eV und sind damit deutlich geringer als der geforderte Wert von $E_B = 300$ eV für einen idealen thermochromen Halbleiter, der in Abschnitt 2.4 hergeleitet wurde. Da die Hoppingleitfähigkeit als dominierender Transportmechanismus festgestellt wurde, haben die hier ermittelten Aktivierungsenergien E_B nur eine empirische Bedeutung. Daher lassen sich anhand dieser Werte keine Bandlücken E_G (entsprechend $E_G = 2 E_B$) berechnen, die zur Bandstruktur eines kristallinen Halbleiters gehören.

Um ein ideales thermochromes Reflexionsverhalten zu erreichen, müsste sich nach

5. Eignung von FeSi_x -Schichten

Abbildung 2.5 in Abschnitt 2.3 die Leitfähigkeit des Materials reversibel vom kalten Zustand (20°C) mit $1-3\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}$ zu $40-100\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}$ im heißen Zustand (150°C) erhöhen. Das beste Ergebnis bei diesen Experimenten lieferte eine co-gesputterte Probe ($50\ \text{W}\ \text{FeSi}_2 / 400\ \text{W}\ \text{Si}$), die eine Änderung der Leitfähigkeit zwischen 20°C und 150°C von $6\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}$ auf $15\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}$ erreichte. Nach Abbildung 2.5 in Abschnitt 2.3 wäre hierdurch bei einer Wellenlänge von $7\ \mu\text{m}$ eine theoretische Reflexionsänderung von 60% auf 35 % möglich.

Das optische Absorptionsvermögen einer dünnen Schicht im infraroten Spektralbereich, beschrieben mit Hilfe der Drude-Funktion 2.11 in Abschnitt 2.2, wird maßgeblich durch die Anzahl frei beweglicher Ladungsträger beeinflusst. Dieser Zusammenhang spiegelt sich daher auch in den infrarot-optischen Transmissionseigenschaften wider. Wie zu erwarten, zeigen die Proben mit hoher bzw. niedriger spez. Leitfähigkeit eine geringere bzw. höhere Transmission im infraroten Spektralbereich. Im solaren Spektralbereich zeigten die nicht getemperten, amorphen Schichten im Vergleich zu den getemperten, polykristallinen Schichten ein etwas höheres Absorptionsvermögen.

Insgesamt haben die Experimente gezeigt, dass sich durch einen Co-Sputterprozess bzw. Temperprozess gezielt die Leitfähigkeitseigenschaften und damit auch die infrarot-optischen Eigenschaften einstellen lassen. Die Änderung der spez. Leitfähigkeit im Temperaturbereich eines Solarkollektors ist etwas zu gering, sodass nur eine geringe Reflexionsänderung zu erwarten ist. Dennoch könnten diese Schichten ein hohes Potential für den Einsatz als $\lambda/4$ -Spacer-Schicht haben, beispielsweise in Form einer amorphen FeSi_x -Schicht mit Gradientencharakter im Fe-Gehalt zur Erhöhung der solaren Absorption bei gleichzeitig hoher IR-Transparenz. Denkbar wäre aber auch ein Solarabsorberdesign, das die Verschiebung der Schwarzkörperstrahlung ausnutzt (vgl. Abbildung 2.3 in Abschnitt 2.1).

5.6. Zusammenfassung

In diesem Kapitel geht es erstmals um die potentielle Eignung von FeSi_x -Schichten als thermochrome Absorberschicht. Als Grundlage zur Bewertung der physikalischen bzw. thermochromen Eigenschaften wurde eine umfassende Charakterisierung der Schichten vorgenommen.

Eine EDX-Analyse einer direkt vom FeSi_2 -Target gesputterten Schicht ergab eine Stöchiometrie von $x = 1.7 \pm 0.1$. Um den Si-Anteil der Schichten weiter zu erhöhen,

wurden zusätzlich Proben durch einen Co-Sputterprozess mit einem FeSi_2 - und einem Si-Target hergestellt. Eine Analyse der Kristallstrukturen mit Hilfe von GIXRD-Messungen ergab bei Proben, die bei Raumtemperatur bzw. $300\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt wurden, eine amorphe bis nanokristalline Kristallstruktur. Durch einen ergänzenden zweistündigen Temperprozess im Vakuumofen bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ konnten polykristalline Kristallstrukturen erzeugt werden. Durch die Analyse der GIXRD-Spektren konnte die β - FeSi_2 -Phase identifiziert werden und durch einen zusätzlichen Röntgenreflex bei $2\Theta = 52.3^\circ$ die Fe-Phase. Die Untersuchung der Probenoberfläche mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops zeigte eine nanoporöse und feinkörnige Oberflächenmorphologie.

Als Maß zur Beurteilung der thermochromen Eigenschaften wurde in erster Linie die spezifische Leitfähigkeit der Schichten herangezogen, die sich möglichst reversibel vom kalten Zustand ($20\text{ }^\circ\text{C}$) mit $1\text{--}3\ \Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$ zu $40\text{--}100\ \Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$ im heißen Zustand ($150\text{ }^\circ\text{C}$) ändern sollte (siehe Abschnitt 2.3). Das beste Ergebnis bei den FeSi_x -Schichten lieferte eine co-gesputterte Probe ($50\text{ W FeSi}_2 / 400\text{ W Si}$), die eine Änderung der Leitfähigkeit zwischen $20\text{ }^\circ\text{C}$ und $150\text{ }^\circ\text{C}$ von 6 auf $15\ \Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$ erreichte und eine amorphe Festkörperstruktur aufweist. Die Änderung der spez. Leitfähigkeit im Temperaturbereich eines Solarkollektors ist damit etwas zu gering, sodass nur eine geringe Reflexionsänderung zu erwarten ist, die sehr wahrscheinlich nur zu einem schwachen thermochromen Effekt führen würde. Als dominierenden Transportmechanismus der Ladungsträger wurde die Hoppingleitfähigkeit identifiziert. Die Experimente mit den FeSi_x -Schichten haben insgesamt gezeigt, dass sich das Niveau der spez. Leitfähigkeit und damit auch die infrarot-optischen Transmissions-eigenschaften sowohl durch einen Temperprozess im Vakuumofen als auch durch eine gezielte Reduktion des Eisengehaltes der amorphen FeSi_x -Schichten in einer ähnlichen Art und Weise beeinflussen lassen.

6. Potential von FeS_x -Schichten

Zum Aufspüren neuer Materialien für die Entwicklung eines Solarabsorbers mit thermochromen Eigenschaften werden im folgenden Kapitel neben dem bereits untersuchten Halbleiter-Material FeSi_2 auch erstmals die Materialien Eisen(II)-sulfid (FeS) und Eisen(II)-disulfid (FeS_2) als mögliche Kandidaten näher in Betracht gezogen. Diese beiden Materialien gehören ebenfalls zur Materialklasse der Halbleiter und zeigen vielversprechende elektronische und optische Eigenschaften, die die Anforderungen zur Entwicklung eines thermochromen Solarabsorbers aus den Abschnitten 2.3 und 2.4 erfüllen könnten. Ein weiteres Kriterium neben der erwünschten thermochromen Eigenschaft, das bei der Auswahl neuer Materialien eine wichtige Rolle spielt, ist auch der Aspekt der Umweltverträglichkeit. Das Material sollte möglichst ungiftig und in ausreichender Menge auf der Erde verfügbar sein, sodass die Beschaffungskosten und die Umweltbelastungen zur Gewinnung der Rohstoffe möglichst niedrig gehalten werden können.

Das vorliegende Kapitel lässt sich dabei in vier Abschnitte aufteilen. Im ersten Abschnitt werden FeS_x -Schichten direkt von einem FeS -Target mit Hilfe der Co-Sputteranlage hergestellt und untersucht. Im zweiten bzw. dritten Teil wird die Einflussnahme einer Stöchiometrieänderung in Richtung schwefelreicherer bzw. eisenreicherer Schichten untersucht. Realisiert wird dies durch einen zusätzlichen Sulfurisierungsprozess bzw. durch einen Co-Sputterprozess mit einem dünnen Fe -Target. Im vierten Abschnitt geht es um den Effekt einer nachträglichen Temperung im Bandofen von FeS_x -Schichten, die direkt vom FeS -Target gesputtert wurden.

Die Vorgehensweise zur Erforschung der Schichteigenschaften erfolgt in einer ähnlichen Weise wie bei den zuvor untersuchten FeSi_x -Schichten in Kapitel 5. Als Untersuchungsmethode werden das XRD und REM zur Phasen- und Morphologieanalyse der Schichten hinzugezogen. Darüber hinaus werden elektrische Leitfähigkeitsmessungen zur Beurteilung der Thermochromie durchgeführt. Abschließend werden bei den aussichtsreicheren Proben optische Messungen mit dem Spektralphotometer und FTIR durchgeführt, um die solaren Absorptions- und infrarot-optischen Transmissionseigenschaften zu beurteilen.

6.1. Literaturübersicht

Die Eisensulfide FeS und FeS_2 gehören zur Materialklasse der Chalkogenide und besitzen halbleitende Eigenschaften. Beide Halbleiter bieten eine große Bandbreite an elektrischen und optischen Eigenschaften. Es sind bekannte Materialien für Anwendungen im Bereich der Wasserelektrolyse, bei der FeS_2 -Schichten beispielsweise als Elektrokatalysator für die Gewinnung von Wasserstoff eingesetzt werden ([68] und [69]). Auch finden FeS_2 -Schichten Anwendung als Elektrodenmaterial in Li- FeS_2 -Batterien [70], als Absorbermaterial im Bereich der Photovoltaik [71] oder auch als funktionale Schicht in Photodetektoren [72]. Für Anwendungen im Bereich der solarthermischen Nutzung wurde FeS_2 bereits in solaren Verdampfungssystemen zur Gewinnung von sauberem Süßwasser eingesetzt [73].

Eisensulfid-Schichten besitzen ein gutes solares Absorptionsvermögen [74] sowie ein hohes Transmissionsvermögen im infraroten Spektralbereich [75]. In Abbildung 6.1 ist das Fe-S-Phasendiagramm dargestellt (aus [76]). Es zeigt die möglichen Phasen, die im binären Fe-S-System auftreten können. Die bekannteste Fe-S-Phase ist dabei das gold-glänzende Mineral Pyrit (FeS_2).

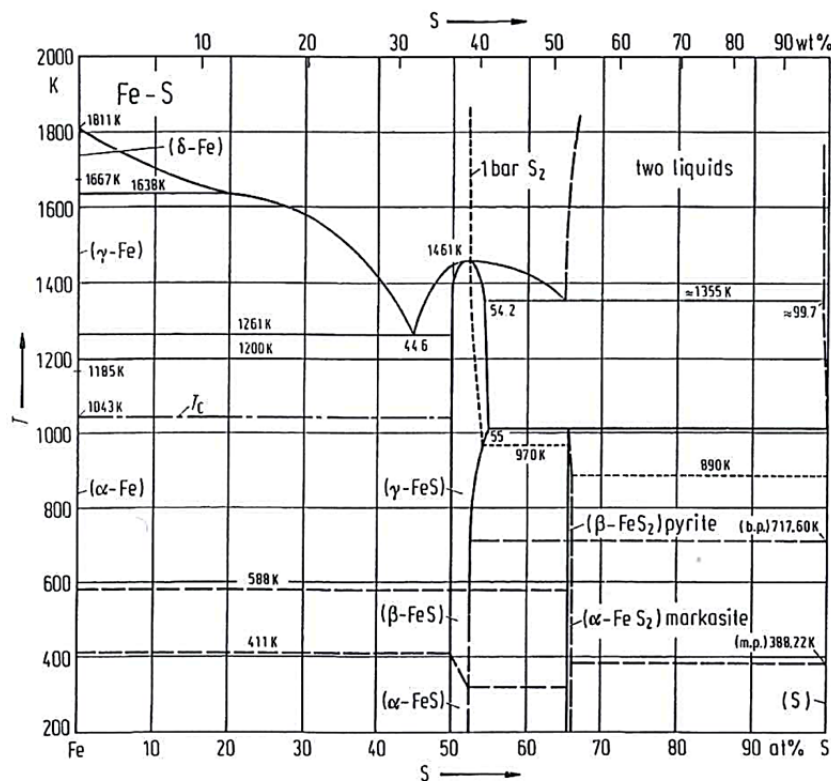


Abb. 6.1.: Fe-S-Phasendiagramm (entnommen aus [76]).

Es bildet ähnlich wie NaCl eine fcc Gitterstruktur aus [77]. FeS liegt bei normalen Umgebungsbedingungen stöchiometrisch in der Troilit-Phase vor und besitzt eine hexagonale NiAs-typ Gitterstruktur [78]. Das besondere an FeS ist, dass es bei etwa $\sim 147^\circ\text{C}$ einen Phasenübergang erster Ordnung vollzieht und dabei vom halbleitenden in einen metallischen Zustand wechselt [78], [79] und [80].

Eine umfassende Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit im Temperaturbereich des Phasenübergangs von FeS-Schichten, die mit H_2S als Reaktivgas gesputtert wurden, wurde bereits in der Dissertation von Fu [81] veröffentlicht. Bei diesen Experimenten konnte je nach Herstellungsparameter ein reversibler Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit im Temperaturbereich des Phasenübergangs zwischen 150°C und 200°C von mehr als zwei Größenordnungen (von etwa $30 - 1000 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) beobachtet werden.

Auch beim FeS_2 (Pyrit) konnten Karguppikar et al. [82] bereits Leitfähigkeitsänderungen von etwa einer Größenordnung im Temperaturbereich eines Solarkollektors zwischen Raumtemperatur und 200°C beobachten. Die Bandlücke von FeS_2 -Schichten liegt dabei etwa im Bereich $0.6\text{eV} - 0.8\text{eV}$ und variiert je nach Herstellungsmethode [83], [84], [85] und [86]. Angaben über die Bandlücke von FeS-Schichten liegen ebenfalls in diesem Bereich bei $\sim 0.76\text{eV}$ [84].

Insgesamt zeigen die Eisensulfide sehr vielversprechende Eigenschaften, sodass die Anforderung aus den Abschnitten 2.3 und 2.4 für die Entwicklung eines Solarabsorbers mit thermochromen Eigenschaften erfüllt werden könnten.

Positiv zu erwähnen ist ebenfalls, dass FeS_2 ungiftig und in ausreichender Menge auf der Erde verfügbar ist [72], sodass die Umweltbelastungen und Beschaffungskosten sehr niedrig sind [71].

6.2. Vom $\text{FeS}_{0.7}$ -Target gesputterte FeS_x -Schichten

6.2.1. Präparation

Die Herstellung der FeS_x -Schichten konnte mit Hilfe der Co-Sputteranlage durchgeführt werden. Es wurden FeS_x -Schichten bei verschiedenen Sputterleistungen und bei unterschiedlichen Substrattemperaturen (Raumtemperatur und 250°C) unter Verwendung eines FeS-Targets der Firma „FHR Anlagenbau GmbH“ hergestellt. Als Substrat wurden $50 \times 50 \text{ mm}^2$ große und 2 mm dicke Glassubstrate sowie $25 \times 25 \text{ mm}^2$ große und 0.6 mm dicke einseitig polierte Si-Substrate (100) verwendet. Die Prozessparameter zur Herstellung sind in Tabelle 6.1 dargestellt.

6. Potential von FeS_x -Schichten

Beschichtungsparameter	FeS_x
Sputterleistung [W]	50 - 500 DC
Gasfluss [sccm]	50 Ar
Druck [mbar]	$6.0 \cdot 10^{-3}$
Drosselventilstellung [%]	10
Probenrotation [rpm]	13 - 20
Beschichtungsrate [nm/Ws]	$(5.81 \pm 0.01) \cdot 10^{-4}$

Tab. 6.1.: Prozessparameter zur Herstellung der FeS_x -Schichten mit Hilfe der Co-Sputteranlage. Es wurden Beschichtungen bei Raumtemperatur und bei 250 °C (set) durchgeführt.

Für eine präzise Steuerung der abgeschiedenen Schichtdicke der FeS_x -Schichten ist es wichtig, die Depositionsrate während des Beschichtungsprozesses zu kennen. Daher wurden für verschiedene Sputterleistungen die Depositionsraten bestimmt (siehe Abbildung 6.2). Mit Hilfe einer linearen Regression konnte eine Depositionsrate pro Sputterleistung von $(5.81 \pm 0.01) \cdot 10^{-4}$ nm/Ws bestimmt werden.

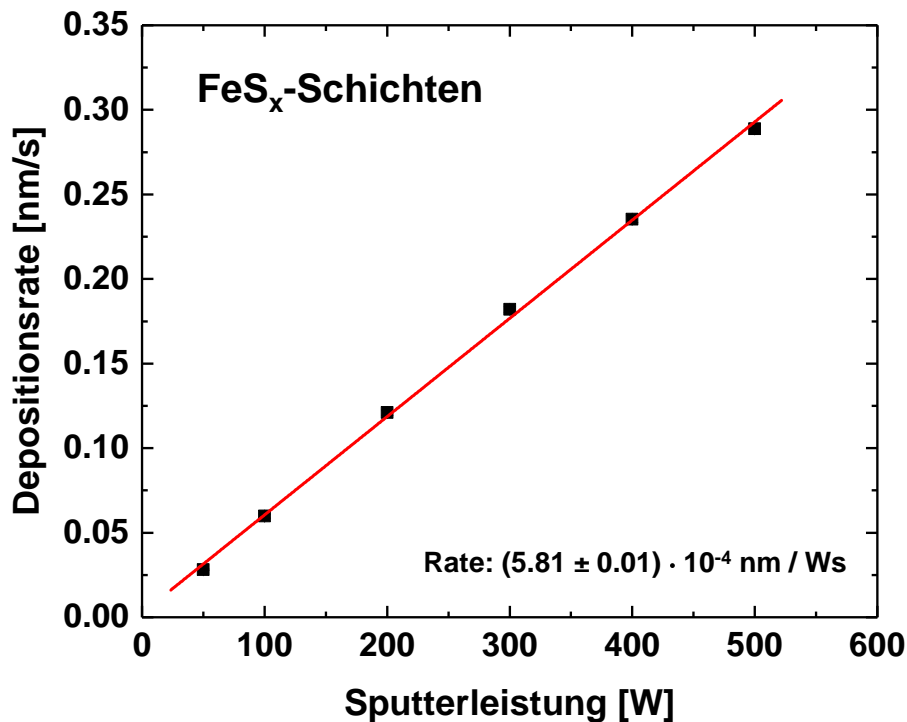


Abb. 6.2.: Depositionsrate in Abhängigkeit der Sputterleistung von FeS_x -Schichten.

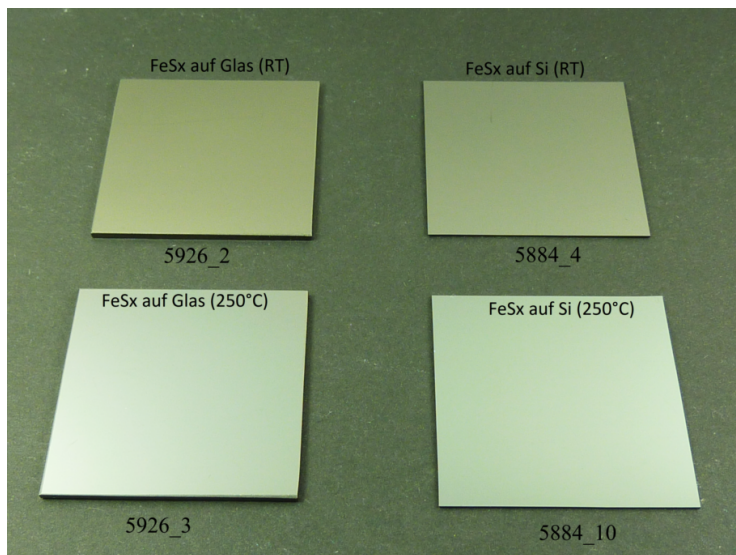


Abb. 6.3.: Fotoaufnahme der bei Raumtemperatur und bei 250 °C hergestellten FeS_x -Schichten auf einem Glas- und Si-Substrat.

In Abbildung 6.3 sind Fotoaufnahmen der etwa 200 nm dicken FeS_x -Schichten dargestellt, die auf einem Glassubstrat (linke Seite) und auf einem Si-Substrat (rechte Seite) abgeschieden wurden. Es ist zu erkennen, dass die bei Raumtemperatur gesputterten Schichten (oben) ein grau-bräunliches Erscheinungsbild aufweisen und damit etwas dunkler wirken als die hellgrauen Schichten (unten), die bei 250 °C abgeschieden wurden. Die Art des Substratmaterials wirkt sich dagegen erwartungsgemäß kaum auf das optische Erscheinungsbild der Schichten aus.

Zur Bestimmung der Stöchiometrie der FeS_x -Schichten wurden EDX-Analysen mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM) an mehreren etwa 2 μm dicken FeS_x -Schichten auf einem Saphir-Substrat (Al_2O_3) bzw. Si-Substrat durchgeführt. Die Abbildung 6.4a zeigt eine REM-Aufnahme vom Querschnitt einer (1963 ± 4) nm dicken FeS_x -Probe (5885_87) auf einem Si-Substrat, die bei Raumtemperatur und 400 W Sputterleistung hergestellt wurde. Um ein möglichst genaues Ergebnis der Stöchiometrie der FeS_x -Schichten mit Hilfe der EDX-Analyse zu bekommen, wurde vorab eine Monte Carlo Simulation von den Trajektorien der Elektronen im Material mittels der Software Casino v2.48 („monte Carlo Simulation of electron trajectory in solids“) durchgeführt. Ziel dabei war es, den Einfluss des Substratmaterials bei einer Beschleunigungsspannung der Elektronen von 19 kV nach Möglichkeit zu minimieren. Eine Schichtdicke von etwa 2 μm reicht dafür aus (siehe Abbildung 6.4b). Insgesamt konnte mit drei Proben eine mittlere Stöchiometrie von $x = 0.79 \pm 0.08$ bestimmt werden.

6. Potential von FeS_x -Schichten

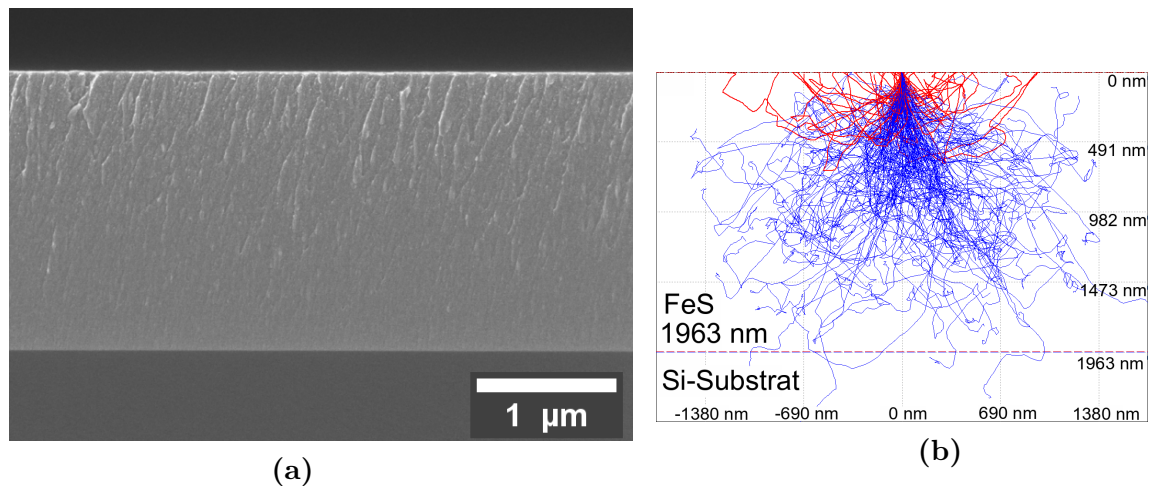


Abb. 6.4.: REM-Aufnahme vom Querschnitt einer (1963 ± 4) nm dicken FeS_x -Probe, die bei Raumtemperatur und 400 W Sputterleistung hergestellt wurde (a). Simulation mit der Software „Casino“ von Trajektorien der Elektronen, die bei einer EDX-Messung mit einer Beschleunigungsspannung von 19 kV durch Eisensulfid (FeS) gelangen.

Um die Abweichung der gewünschten Stöchiometrie von $x=1$ zu analysieren, wurde, nachdem die Experimente abgeschlossen waren, an der Oberfläche des Targets ebenfalls eine EDX-Analyse durchgeführt. Hierbei konnte eine Stöchiometrie von $x=0.70 \pm 0.03$ festgestellt werden. Darüber hinaus konnten Spuren von O_2 (22 ± 4) at.%, Si (5.6 ± 0.4) at.% und Al (1.2 ± 0.4) at.% im abgesputterten Bereich des Targets nachgewiesen werden, die sich ebenfalls in geringerer Konzentration in den hergestellten Schichten wiederfinden lassen.

6.2.2. Phasenanalyse

Um die Auswirkung der Substrattemperatur während der Beschichtung auf die Morphologie und Kristallstruktur der FeS_x -Schichten genauer zu untersuchen, wurde mit Hilfe des Röntgendiffraktometers eine Röntgenbeugungsanalyse unter streifenförmigem Einfall (GIXRD) durchgeführt. In Abbildung 6.5 sind GIXRD-Spektren von FeS_x -Schichten dargestellt, die bei Raumtemperatur und 400 W (blaues Spektrum) sowie bei 250°C Substrattemperatur und 500 W Sputterleistung (rotes Spektrum) abgeschieden wurden. Als Substrat wurden einseitig polierte Si-Proben (100) verwendet, deren Spektrum zusätzlich abgebildet ist (schwarze Kurve). Des Weiteren wurden die Literaturdaten für Fe (Eisen) [87], Fe_2S_2 (Eisensulfid) [88], Fe_2S_4 (Markasit bzw. $\alpha\text{-FeS}_2$) [89] und Fe_4S_8 (Pyrit bzw. $\beta\text{-FeS}_2$) [90] ergänzt, um die Reflexe

besser zuordnen zu können. Die Notation der entsprechenden chemischen Formel wurde dabei jeweils aus der angegebenen Literaturquelle übernommen.

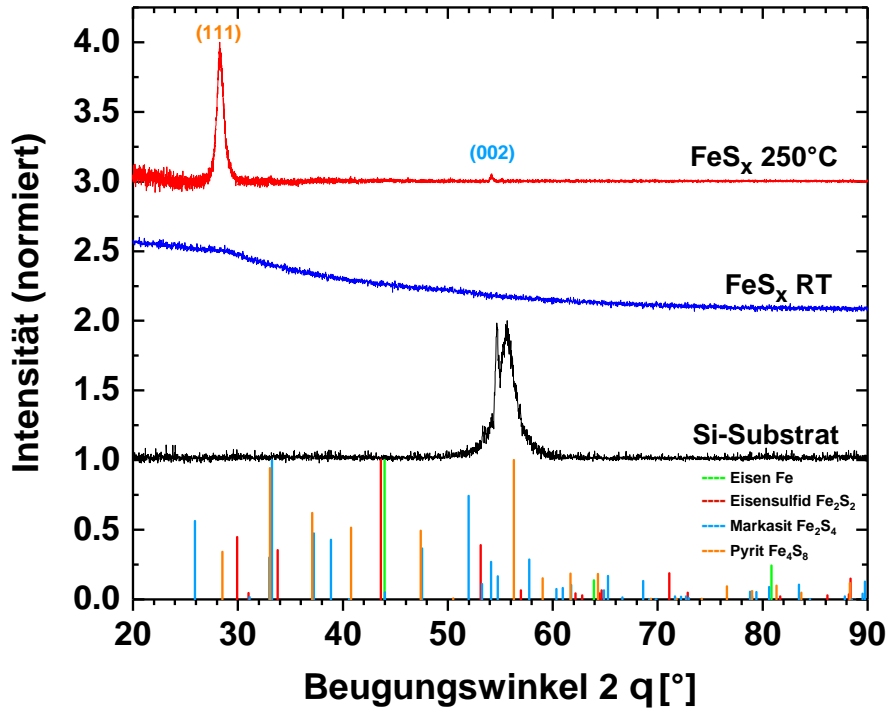


Abb. 6.5.: GIXRD-Spektren inklusive Literaturdaten (Eisen (Fe) [87], Eisensulfid (Fe_2S_2) [88], Markasit (Fe_2S_4) [89] und Pyrit (Fe_4S_8) [90]) von FeS_x -Schichten, die bei Raumtemperatur und 400 W (blaues Spektrum) und bei 250 °C Substrattemperatur und 500 W Sputterleistung (rotes Spektrum) abgeschieden wurden.

Im GIXRD-Spektrum der bei Raumtemperatur hergestellten FeS_x -Schicht aus Abbildung 6.4a sind keine Reflexe zu beobachten. Daher handelt es sich hierbei um eine amorphe Festkörperstruktur. Ein anderes Verhalten ist im GIXRD-Spektrum der bei 250 °C beschichteten Probe zu entdecken. Hier ist ein deutlicher Reflex bei $2\Theta = 28.3^\circ$ zu erkennen, der dem (111)-Reflex von Pyrit (Fe_4S_8) [90] zugeordnet werden kann. Außerdem ist ein sehr kleiner Reflex bei $2\Theta = 54.1^\circ$ zu sehen, der höchstwahrscheinlich zum (002)-Reflex der Markasit Struktur (Fe_2S_4) bei $2\Theta = 54.1^\circ$ [89] passt. Der benachbarte (020)-Reflex bzw. der (131)-Reflex der Si-Phasen ([62], [63]) liegt bei $2\Theta = 54.7^\circ$ bzw. bei $2\Theta = 55.6^\circ$ und gehört zum Si-Substrat (siehe auch Abbildung 5.1). Beide Reflexe liegen etwas neben dem (002)-Reflex der Markasit-Phase.

Inwiefern sich die Beobachtungen vom Einfluss der Substrattemperatur, die in der GIXRD-Messungen zu sehen sind, in der Morphologie der FeS_x -Schichten widerspiegeln, konnte mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM) untersucht werden.

6. Potential von FeS_x -Schichten

Die Abbildungen 6.6a und 6.6b zeigen REM-Aufnahmen der Oberfläche einer FeS_x -Probe, die bei Raumtemperatur (a) bzw. bei 250 °C Substrattemperatur (b) hergestellt wurde.

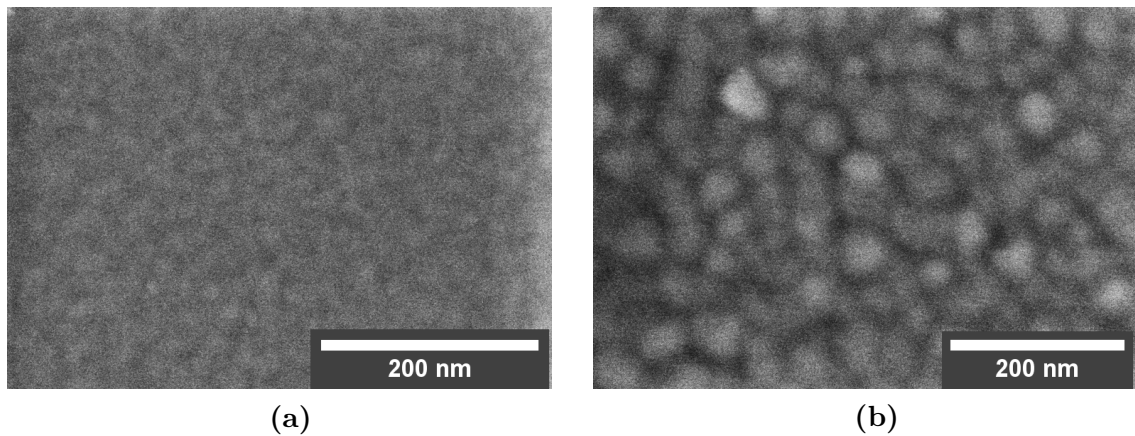


Abb. 6.6.: REM-Aufnahme der Oberfläche einer FeS_x -Probe, die bei Raumtemperatur (a) bzw. bei 250 °C Substrattemperatur (b) und 500 W Sputterleistung hergestellt wurde.

Die Oberflächentopologie der bei Raumtemperatur hergestellten Probe zeigt, wie bereits bei der XRD-Messung zu beobachten war, kein erkennbares Kristallwachstum und ist daher sehr glatt. Ein anderes Erscheinungsbild zeigt dagegen die Oberfläche der bei 250 °C Substrattemperatur hergestellten FeS_x -Probe. Hier sind deutlich kristalline Strukturen zu erkennen.

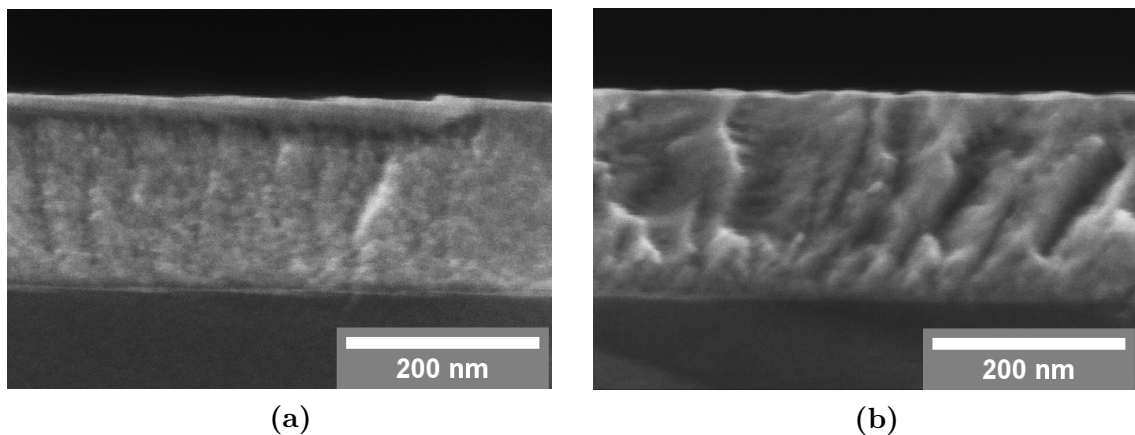


Abb. 6.7.: REM-Aufnahme vom Querschnitt einer FeS_x -Probe, die bei Raumtemperatur (a) bzw. bei 250 °C Substrattemperatur (b) und 500 W Sputterleistung hergestellt wurde.

Die REM-Aufnahme vom Querschnitt der bei Raumtemperatur hergestellten FeS_x -Probe aus Abbildung 6.7a zeigt einen homogenen, leicht säulenartigen Schichtaufbau ohne klar erkennbare Kristallstrukturen, sodass hier von einer nahezu amorphen Festkörperstruktur auszugehen ist. Der obere unscharfe Bereich wird verursacht durch ein leichtes Hervorstehen der Bruchkante an der Probenoberfläche. Die REM-Aufnahme vom Querbruch der geheizten Probe aus Abbildung 6.7b zeigt zum Teil säulenartige und scharfkantige Strukturen, die annähernd senkrecht zur Bruchkante der FeS_x -Schicht verlaufen und auf ein nanokristallines Kristallwachstum hindeuten.

6.2.3. Elektrische und optische Eigenschaften

Eine erste Untersuchung der spezifischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur, deren Änderung die Reflexion im Infrarotbereich maßgebend beeinflusst, ist in Abbildung 6.8 für die zwei zuvor untersuchten FeS_x -Schichten dargestellt.

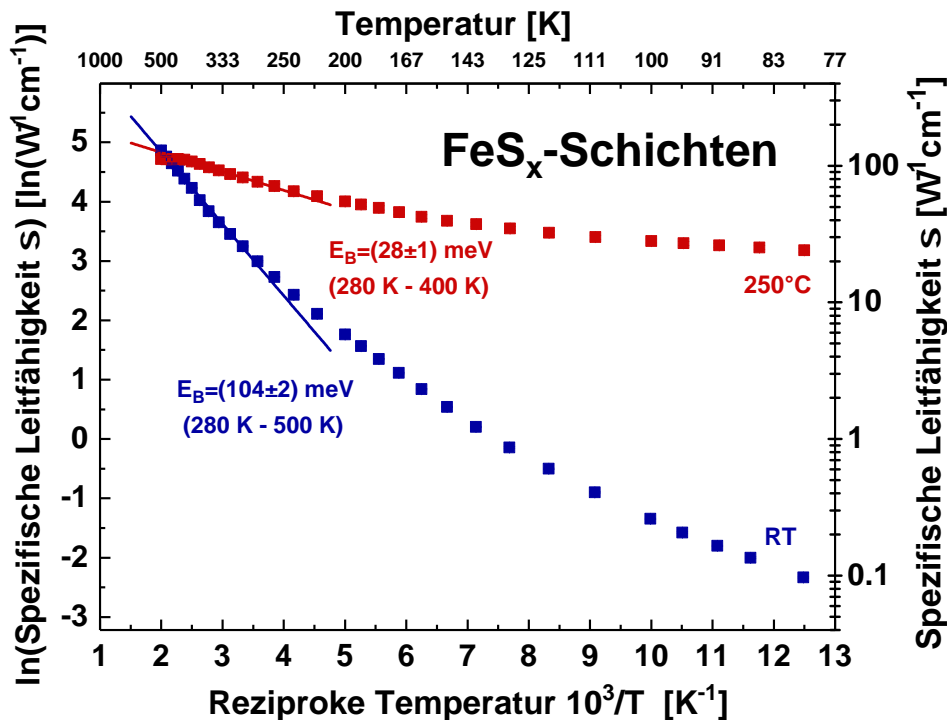


Abb. 6.8.: Vergleich der spezifischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur von 80 K bis 500 K von FeS_x -Schichten, die bei 250 °C (set) Substrattemperatur und bei Raumtemperatur (RT) mit einer Magnetronleistung von 500 W hergestellt wurden, inklusive der berechneten Aktivierungsenergie E_B mit Hilfe einer linearen Regression (siehe auch Tabelle A.4).

6. Potential von FeS_x -Schichten

Es ist deutlich zu erkennen, dass die FeS_x -Schicht, die bei Raumtemperatur (RT) und einer Sputterleistung von 500 W hergestellt wurde, eine Änderung der spezifischen Leitfähigkeit von bis zu drei Größenordnungen im Bereich von 80-500 K erreicht (dunkelblaue Kurve). Im Gegensatz dazu ändert sich die spezifische Leitfähigkeit der bei 250 °C beschichteten Probe nur wenig (rote Kurve). Die Aktivierungsenergie E_B , die in dieser Arbeit nach Abschnitt 2.4 insbesondere als Maß zur Beurteilung der vorliegenden thermochromen Eigenschaften dient, wurde bei der bei Raumtemperatur (RT) hergestellten Probe im linearen Temperaturbereich zwischen 280 und 500 K bestimmt und beträgt (104 ± 2) meV. Beim Verlauf der bei 250 °C beschichteten Probe ist ein sättigendes Verhalten im „heißen Bereich“ ab ca. 400 K zu beobachten. Bei dieser Probe ist eine niedrige Aktivierungsenergie E_B von (28 ± 1) meV festzustellen, die über eine lineare Regression im Temperaturbereich zwischen 280 und 400 K bestimmt wurde (Ergebnisübersicht siehe Tabelle A.4 im Anhang).

Da die Leitfähigkeitsmessung der FeS_x -Schicht, die bei Raumtemperatur hergestellt wurde, eine viel stärkere Änderung der Leitfähigkeit zeigt als die bei 250 °C hergestellte Probe, wird an dieser Stelle zusätzlich der Einfluss der Sputterleistung auf die Leitfähigkeit untersucht. Hierzu ist in Abbildung 6.9 die spezifische Leitfähigkeit logarithmisch in Abhängigkeit der inversen Temperatur $1/T$ von FeS_x -Schichten

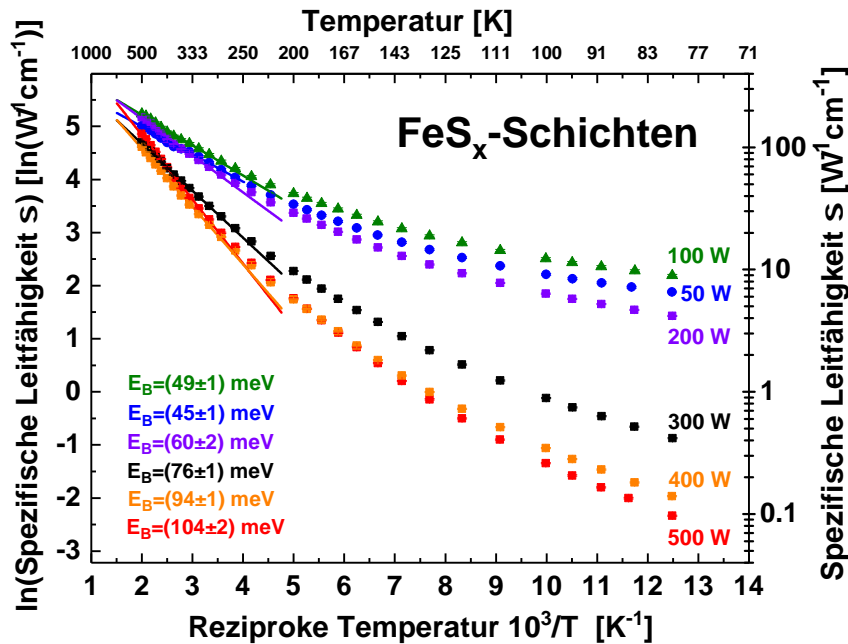


Abb. 6.9.: Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit σ in Abhängigkeit der Temperatur von 80 K bis 500 K von FeS_x -Schichten, die bei verschiedenen Magnetronleistungen hergestellt wurden, inklusive der berechneten Aktivierungsenergie E_B mit Hilfe einer linearen Regression zwischen 280 und 500 K.

aufgetragen, die bei verschiedenen Sputterleistungen auf Glas bei Raumtemperatur abgeschieden wurden. Es ist zu erkennen, dass sich allein durch die Wahl der Sputterleistung die spezifische Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen um bis zu zwei Größenordnungen ändern kann. FeS_x -Schichten, die bei hoher Sputterleistung hergestellt wurden, zeigen bei tiefen Temperaturen eine deutlich niedrigere spez. Leitfähigkeit als die Schichten, die mit niedrigerer Sputterleistung abgeschieden wurden. Auch bei diesen Proben konnte mit Hilfe einer linearen Regression im Temperaturbereich zwischen 280 und 500 K die Aktivierungsenergie E_B bestimmt werden. Die Aktivierungsenergie E_B bei geringen Sputterleistungen (50 W) liegt bei (45 ± 2) meV und steigt bei hohen Sputterleistungen (500 W) auf (104 ± 2) meV.

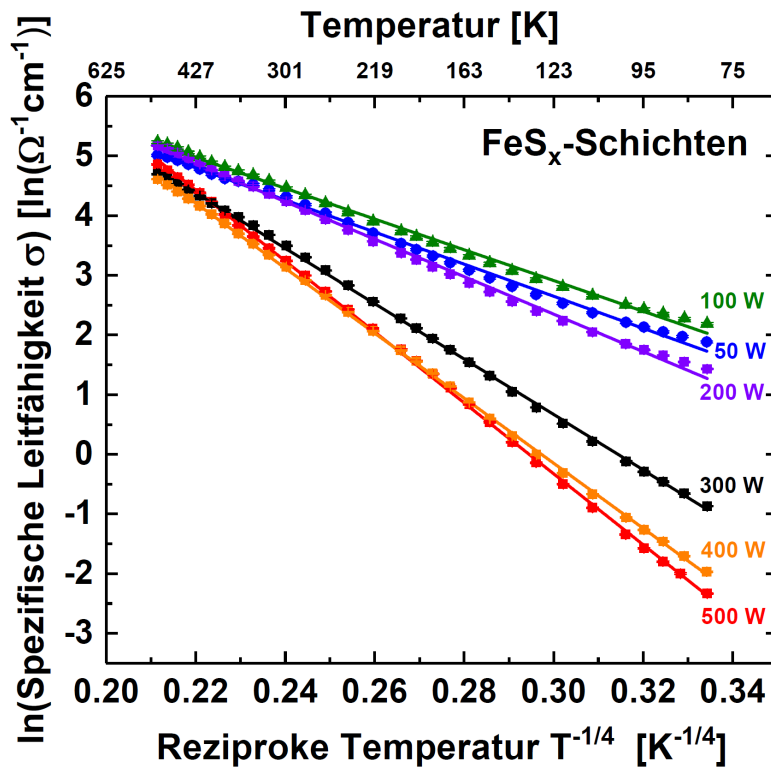


Abb. 6.10.: Auftragung des Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit σ zwischen 80 K und 500 K in Abhängigkeit von $T^{-1/4}$ verschiedener FeS_x -Schichten auf Glas inklusive linearer Regression zwischen 80 und 500 K zur Beurteilung des Leitfähigkeitsmechanismus.

Die Morphologie-Untersuchung in Abschnitt 6.2.2 hat gezeigt, dass die FeS_x -Schicht, die bei Raumtemperatur hergestellt wurde, eine annähernd amorphe Festkörperstruktur besitzt. Da amorphe Halbleiter typischerweise eine Hoppingleitfähigkeit aufweisen können, soll nun geprüft werden, ob eine $T^{-1/4}$ -Abhängigkeit der Leitfähigkeit zu beobachten ist, die nach Gleichung 2.20 in Abschnitt 2.4 theoretisch zu

6. Potential von FeS_x -Schichten

erwarten wäre. Dazu ist in Abbildung 6.10 die spezifische Leitfähigkeit der FeS_x -Schichten auf Glas inklusive linearer Regression logarithmisch in Abhängigkeit der Temperatur $T^{-1/4}$ zwischen 80 K und 500 K aufgetragen. Die logarithmisch aufgetragene Leitfähigkeit der Proben zeigt nahezu im gesamten Temperaturbereich einen linearen Zusammenhang. Somit kann für diese Proben die Hoppingleitfähigkeit als dominierender Leitfähigkeitsmechanismus festgestellt werden.

Wie sich die Zyklenstabilität der spezifischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur von FeS_x -Schichten im Bereich von -30 bis 225°C verhält, ist in Abbildung 6.11a dargestellt. Diese Probe besitzt eine (197 ± 4) nm dicke FeS_x -Schicht auf einem

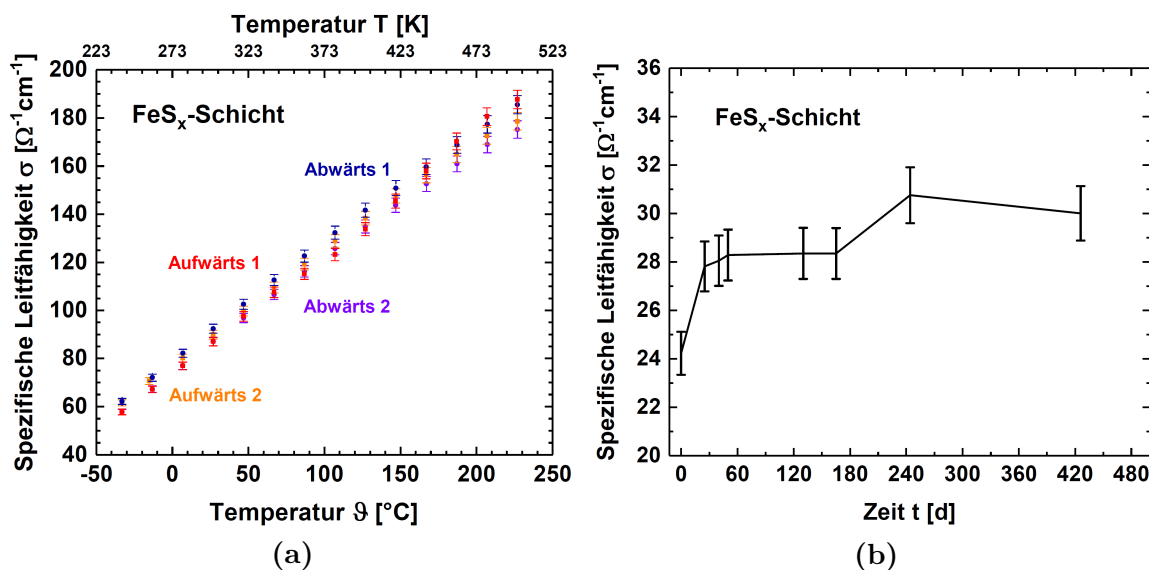


Abb. 6.11.: (a): Zyklusstabilitätstest der spezifischen Leitfähigkeit σ in Abhängigkeit der Temperatur im Bereich von -30 bis 225°C für eine (197 ± 4) nm dicke FeS_x -Schicht, die bei 100 W Sputterleistung und Raumtemperatur hergestellt worden ist. (b): Langzeitstabilitätstest der spezifischen Leitfähigkeit einer etwa 200 nm dicken FeS_x -Schicht, die bei 400 W und bei Raumtemperatur abgeschieden und in einer Stickstoffatmosphäre gelagert wurde.

Glassubstrat, die bei 100 W Sputterleistung hergestellt wurde. Die spezifische Leitfähigkeit wurde jeweils zwei Mal temperaturlaufwärts und -abwärts in 20 K-Schritten gemessen. Es ist ein annähernd zyklisch reversibles Verhalten der spezifischen Leitfähigkeit der FeS_x -Schicht zu erkennen, die sich von ca. $70 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ im „kalten Bereich“ (0°C) bis hin zu $180 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ im „heißen Bereich“ (200°C) erstreckt.

In Abbildung 6.11b ist die Langzeitstabilität der spezifischen Leitfähigkeit einer etwa 200 nm dicken FeS_x -Schicht, die bei 400 W Sputterleistung und bei Raumtemperatur abgeschieden und in einer Stickstoffatmosphäre gelagert wurde, dargestellt. Die

größte Änderung ist dabei in den ersten Tagen nach der Herstellung zu beobachten, denn hier steigt die Leitfähigkeit um etwa 17% an. Nach den ersten Tagen ist der zeitliche Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit im Rahmen der Fehlertoleranz in etwa konstant. Nach über einem Jahr Lagerung ist die spezifische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur um etwa 25% angestiegen.

Zur Beurteilung der optischen Eigenschaften wurden Transmissions- und Reflexionsmessungen von FeS_x -Schichten auf Glas im solaren Spektralbereich zwischen 250 nm und 2500 nm durchgeführt. Diese sind in Abbildung 6.12a und 6.12b dargestellt.

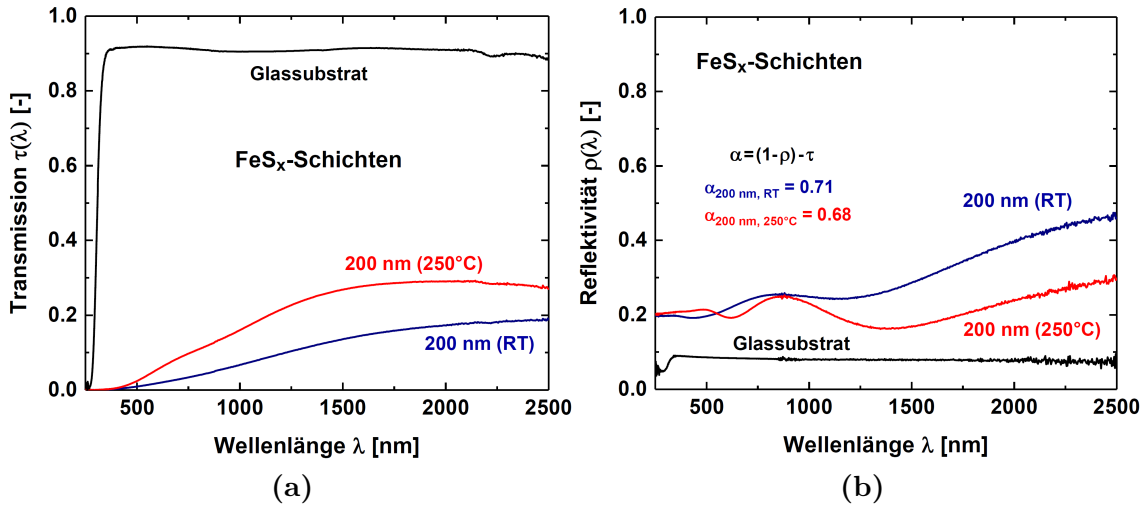


Abb. 6.12.: Transmissions- (a) und Reflexionsmessungen (b) im solaren Spektralbereich von FeS_x -Schichten, die auf einem Glassubstrat bei Raumtemperatur (blaue Kurve) und bei einer Substrattemperatur von 250 °C (rote Kurve) mit 500 W Leistung hergestellt wurden. Zusätzlich ist der berechnete solare Absorptionsgrad aufgeführt.

Es wurden dabei jeweils zwei unterschiedliche Schichten vergleichend mit dem Glassubstrat gegenübergestellt. Die blaue Kurve gehört zu einer Probe, die bei Raumtemperatur mit 500 W Leistung hergestellt wurde und eine Schichtdicke von ca. 200 nm besitzt. Die rote Kurve gehört zu einer Probe, die bei 250 °C beschichtet wurde und ebenfalls etwa 200 nm dick ist. Zusätzlich ist der solare Absorptionsgrad $\alpha = (1 - \rho) - \tau$ in Abbildung 6.12b mit aufgeführt. Dieser berechnet sich über die integralen Größen ρ (solarer Reflexionsgrad) und τ (solarer Transmissionsgrad) (vgl. Gl. 2.4 in Abschnitt 2.1). Die niedrigste Reflektivität besitzt zwar die bei 250 °C beschichtete Probe, jedoch ist die Transmission dieser Probe deutlich höher als bei der Probe, die bei Raumtemperatur hergestellt wurde. Somit kann der höchste Wert des solaren Absorptionsgrades von $\alpha = 0.71$ der 200 nm dicken FeS_x -Schicht, die bei Raumtemperatur beschichtet wurde, zugeordnet werden.

6. Potential von FeS_x -Schichten

In Abbildung 6.13 sind Transmissions- und Reflexionsmessungen von FeS_x -Schichten auf beidseitig polierten Si-Substraten im infraroten Spektralbereich zwischen 2000 nm und 17000 nm dargestellt. Beim Vergleich des Reflexionsverhaltens der bei Raumtemperatur (blaue Kurve) und der bei 250 °C hergestellten Probe (rote Kurve) in Abbildung 6.13a fällt auf, dass die Kurven ab Wellenlängen größer als 7000 nm sehr ähnlich verlaufen und sich kaum unterscheiden. Ein umgekehrtes Verhalten ist bei den Transmissionsmessungen in Abbildung 6.13b zu beobachten, hier liegt die blaue deutlich über der roten Kurve und hat somit eine höhere IR-Transparenz.

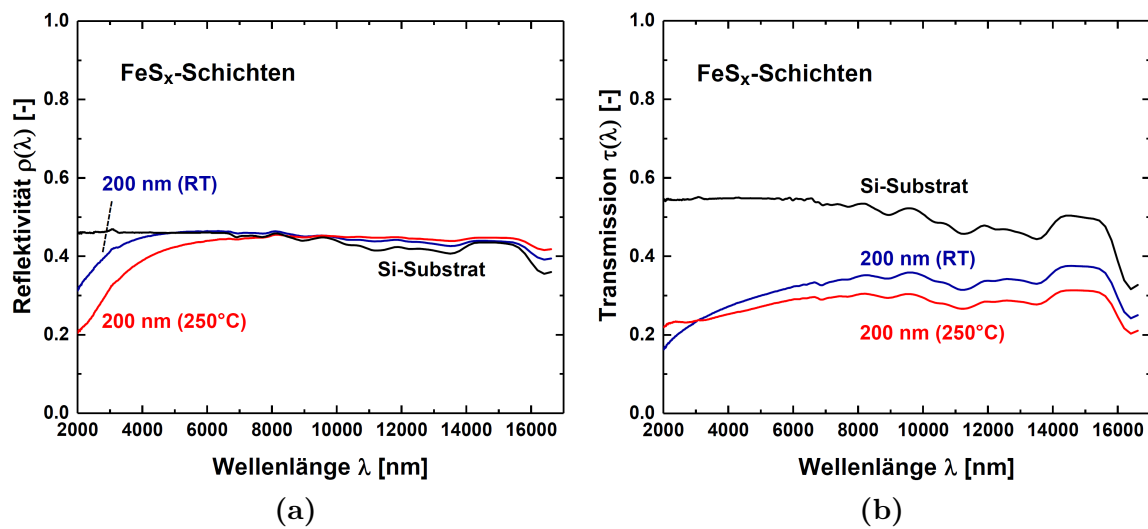


Abb. 6.13.: Reflexions- (a) und Transmissionsmessungen (b) im infraroten Spektralbereich von FeS_x -Schichten, die auf einem beidseitig polierten Si-Substrat bei Raumtemperatur (blaue Kurve) und bei einer Substrattemperatur von 250 °C (rote Kurve) mit 400 W Leistung hergestellt wurden.

Anders als im solaren Spektralbereich ist im infraroten Spektralbereich eine hohe Transmission der Schichten im Hinblick auf einen guten Solarabsorber erstrebenswert. Die verminderte IR-Transparenz der geheizt hergestellten Probe deckt sich mit den höheren Messwerten der spezifischen Leitfähigkeit aus Abbildung 6.8, da die Transmission sehr eng mit der elektrischen Leitfähigkeit verknüpft ist.

Anhand von ellipsometrischen Messungen konnten der Brechungsindex n und der Extinktionskoeffizient k in Abhängigkeit der Wellenlänge der bei Raumtemperatur und von der bei 250 °C beschichteten FeS_x -Probe bestimmt werden (siehe Abbildung 6.14a und 6.14b). Wie von den Transmissionsmessungen zu erwarten, ist der Extinktionskoeffizient k der bei Raumtemperatur hergestellten Probe im infraroten Spektralbereich deutlich niedriger und im solaren Spektralbereich teils deutlich höher als bei der geheizten Probe.

Auch wenn die bei Raumtemperatur hergestellten FeS_x-Schichten bereits aussichtsreich erscheinen, so kann jedoch festgestellt werden, dass die Absorption im thermischen Infrarotbereich noch etwas zu groß ist, um eine hohe IR-Transparenz zu erreichen. Dies mag durch Defekte im unterstöchiometrischen Material bedingt sein. Aus diesem Grund wird im Folgenden eine nachträgliche Sulfurisierung der Schichten in einem Ofen zur Beeinflussung der Stöchiometrie und der Kristallstruktur näher untersucht.

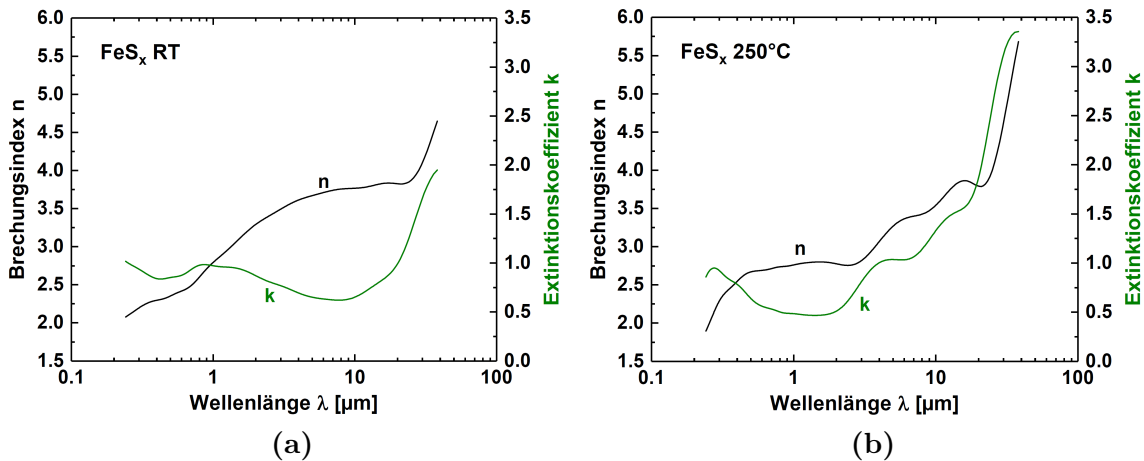


Abb. 6.14.: Mit Hilfe ellipsometrischer Messungen ermittelter Brechungsindex n und Extinktionskoeffizient k in Abhängigkeit der Wellenlänge einer bei Raumtemperatur (RT) (a) und einer bei 250 °C Substrattemperatur (b) hergestellten FeS_x-Probe (500 W).

6.3. Sulfurierte FeS_x-Schichten

Nachdem im vorherigem Abschnitt die direkt vom FeS_{0.7}-Target gesputterten FeS_x-Schichten näher untersucht wurden, geht es nun um die Frage, inwiefern sich stöchiometrische FeS/FeS₂-Schichten durch eine nachträgliche Sulfurisierung herstellen und die Schichteigenschaften verbessern lassen.

6.3.1. Präparation

Die Herstellung der etwa 100 nm dicken FeS_x-Schichten erfolgte über einen Magnetron-Sputterprozess bei Raumtemperatur und 250 °C Substrattemperatur mit Hilfe des FeS_{0.7}-Targets in der Co-Sputteranlage, welche mit einer Leistung 400 W (DC) betrieben wurde. Es wurden Si- und Glassubstrate in den Größen von 25 x 25 mm²

6. Potential von FeS_x -Schichten

und $50 \times 50 \text{ mm}^2$ verwendet. Die Beschichtungsparameter zur Herstellung der Schichten wurden bereits in Tabelle 6.1 in Abschnitt 6.2.1 aufgeführt. Anschließend wurden die Schichten in einem Ofenprozess bei verschiedenen Temperaturen ($350 \text{ }^\circ\text{C}$, $400 \text{ }^\circ\text{C}$ und $500 \text{ }^\circ\text{C}$) unter einer Schwefelatmosphäre sulfuriert, um die Stöchiometrie und die Kristallstruktur zu beeinflussen.

Einen Überblick von den Prozessbedingungen während der zwei Stunden dauernden Sulfurisierung liefert Abbildung 6.15. Hier ist der zeitliche Verlauf der Proben- bzw. Schwefeltemperatur sowie des Kammerdruckes während einer Sulfurisierung bei einer Proben-temperatur von $500 \text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt. Es ist zu beobachten, dass der

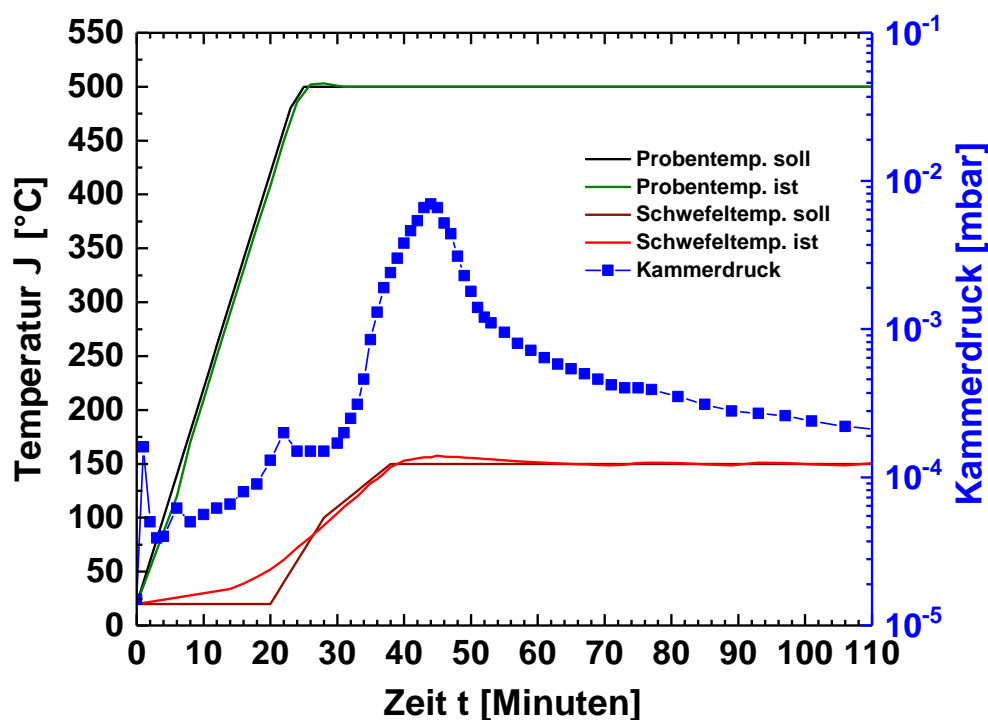


Abb. 6.15.: Zeitlicher Verlauf der Proben- und Schwefeltemperatur sowie des Kammerdruckes während einer Sulfurisierung bei einer Proben-temperatur von $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Kammerdruck nach Erreichen der Schmelztemperatur von Schwefel bei ca. $115 \text{ }^\circ\text{C}$ [25] innerhalb kurzer Zeit sprunghaft von etwa $2.5 \cdot 10^{-4}$ mbar auf $7 \cdot 10^{-3}$ mbar ansteigt. Danach fällt der Kammerdruck wieder innerhalb weniger Minuten unter $1 \cdot 10^{-3}$ mbar und sinkt darauffolgend nur sehr langsam in Richtung $2 \cdot 10^{-4}$ mbar. Dieser Verlauf zeigt, dass der Sulfurierungsprozess aufgrund des schlagartigen Schwefelangebots womöglich innerhalb der zwei Stunden nicht gleichmäßig abläuft.

6.3.2. Phasenanalyse

Zur Analyse der Kristallstruktur der sulfurierten FeS_x -Schichten konnte unter Verwendung eines Röntgendiffraktometers eine Röntgenbeugungsanalyse unter streifenförmigem Einfall (GIXRD) durchgeführt werden. In Abbildung 6.16a bzw. 6.16b sind GIXRD-Spektren von FeS_x -Schichten dargestellt, die bei Raumtemperatur bzw. bei 250 °C Substrattemperatur abgeschieden und danach im Vakuumofen für zwei Stunden bei 350 °C, 400 °C und 500 °C sulfuriert wurden. Zur Identifikation der FeS_x -Phasen wurden die Literaturdaten von Eisensulfid (Fe_2S_2) [88], Markasit (Fe_2S_4) [89] und Pyrit (Fe_4S_8) [90] hinzugefügt. Die Notation der chemischen Formeln wurde jeweils aus der angegebenen Literaturquelle übernommen. Alle anhand der Software ermittelten Reflexe sind in Tabelle A.5 im Anhang dargestellt.

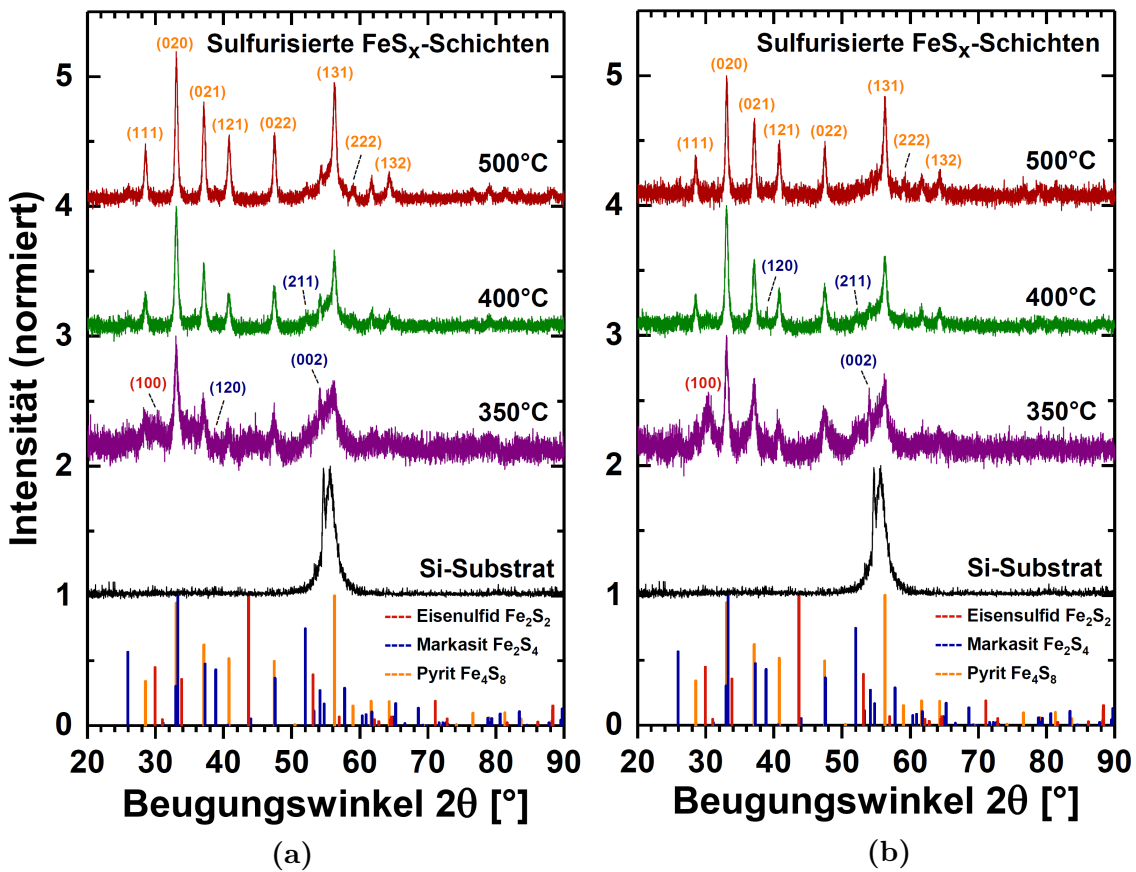


Abb. 6.16.: GIXRD-Spektren von FeS_x -Schichten, die bei Raumtemperatur (a) und bei 250 °C Substrattemperatur (b) abgeschieden und danach im Vakuumofen für zwei Stunden bei 350 °C, 400 °C und 500 °C sulfuriert wurden inklusive Literaturdaten von Eisensulfid (Fe_2S_2) [88], Markasit (Fe_2S_4) [89] und Pyrit (Fe_4S_8) [90].

6. Potential von FeS_x -Schichten

In allen FeS_x -Schichten konnten die Hauptreflexe der Pyrit-Phase (Fe_4S_8) [90] ermittelt werden. Dazu gehört der (111)-Reflex bei $2\theta = 28.5^\circ$, der (020)-Reflex bei $2\theta = 33.1^\circ$, der (021)-Reflex bei $2\theta = 37.1^\circ$, der (121)-Reflex bei $2\theta = 40.8^\circ$, der (022)-Reflex bei $2\theta = 47.5^\circ$, der (131)-Reflex bei $2\theta = 56.3^\circ$ und der etwas kleinere (132)-Reflex bei $2\theta = 64.3^\circ$. Bei Sulfurisierungstemperaturen bis etwa 400°C konnte der (120)-Reflex bei $2\theta = 38.9^\circ$, der (211)-Reflex bei $2\theta = 52.0^\circ$ und in allen Spektren zusätzlich der (002)-Reflex bei $2\theta = 54.1^\circ$ der Markasit-Phase (Fe_2S_4) [89] festgestellt werden. Bei FeS_x -Schichten, die bei 350°C sulfuriert wurden, konnte bei $2\theta = 30.3^\circ$ ein etwas breiterer Reflex ermittelt werden, der sehr wahrscheinlich zum (100)-Reflex der Eisensulfid-Phase (Fe_2S_2) gehört. Unklar bleibt, ob die Reflexe bei etwa $2\theta \approx 61.7^\circ$ zum (023)-Reflex der Pyrit-Phase (Fe_4S_8) gehören oder zum (131)-Reflex der Markasit-Phase (Fe_2S_4). Die Reflexe des Si-Substrats überlagern sich teils mit den Reflexen der verschiedenen FeS_x -Phasen, jedoch liegen die exakten Reflexpositionen bei unterschiedlichen 2θ -Positionen.

Die Wirkung des Vakuumtemperns bei 500°C ohne und mit Schwefelatmosphäre auf die Schichtmorphologie ist in den REM-Aufnahmen aus Abbildung 6.17a und 6.17b zu sehen. Bei beiden Schichten haben sich auf der Oberfläche etwa rundlich

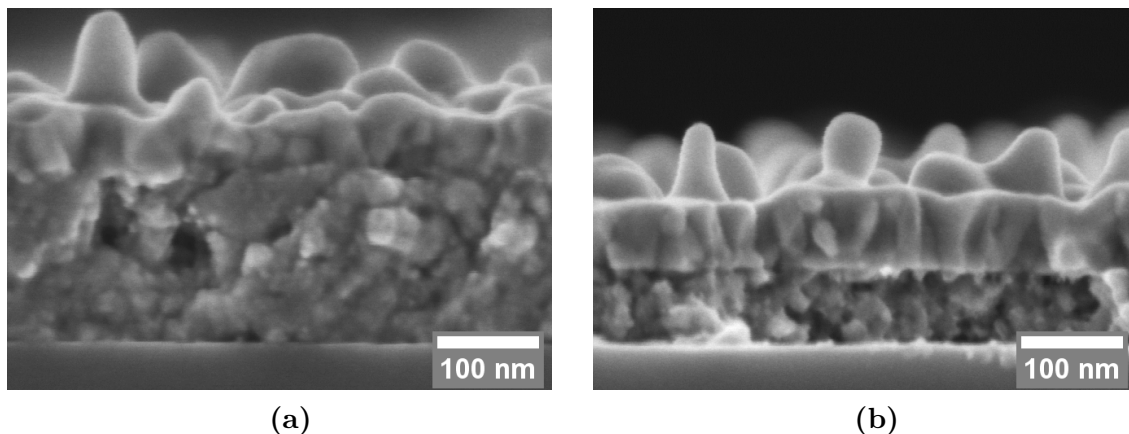


Abb. 6.17.: REM-Aufnahmen vom Querbruch einer bei 500°C im Vakuumofen getemperten FeS_x -Schicht auf Si (a) und einer FeS_x -Schicht, die bei 500°C im Vakuumofen unter einer Schwefelatmosphäre sulfuriert wurde (b). Beide FeS_x -Schichten wurden bei Raumtemperatur abgeschieden.

erscheinende Kristalle gebildet und es ist ein Zweisichtsystem unterschiedlicher Ausprägung zu beobachten. Beim Querbruch der bei 500°C im Vakuumofen ohne Schwefel getemperten FeS_x -Schicht mit einer Gesamtdicke von (239 ± 11) nm aus Abbildung 6.17a hat sich eine etwa (57 ± 8) nm dicke Schicht an der Oberfläche gebildet, die sehr kompakt aufgebaut ist. Die darunter befindliche Schicht ist dagegen

eher feinkristallin und etwas porös. Bei der FeS_x -Schicht, die mit Schwefel getempert wurde und eine Gesamtdicke von (152 ± 10) nm besitzt, erreicht die obere Schicht eine etwas größere Dicke von (73 ± 9) nm. Dies könnte darauf hindeuten, dass die obere Schicht aufgrund des höheren Schwefelangebots während der Sulfurierung aus einer schwefelreicheren FeS_x -Phase besteht als bei der darunterliegenden Schicht.

Um den Einfluss der Temperatur während der Sulfurierung auf die Schichtmorphologie genauer zu untersuchen, wurden jeweils REM-Aufnahmen der Oberfläche mehrerer FeS_x -Schichten angefertigt (siehe Abbildung 6.18), die jeweils bei Raumtemperatur hergestellt und bei 350 °C (a), bei 400 °C (b) und bei 500 °C (c) für zwei Stunden im Vakuumofen sulfurisiert wurden.

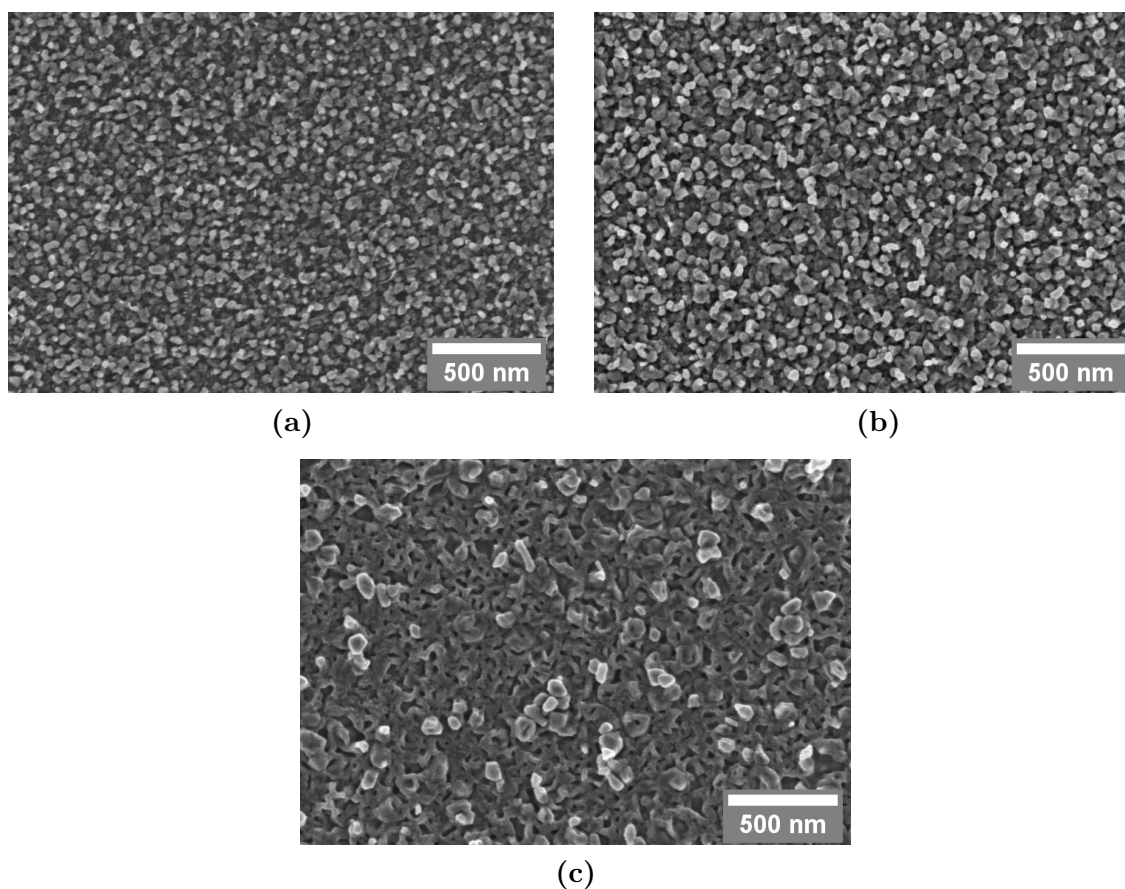


Abb. 6.18.: REM-Aufnahmen der Oberfläche mehrerer FeS_x -Schichten, die jeweils bei Raumtemperatur hergestellt und bei 350 °C (a), bei 400 °C (b) und bei 500 °C (c) für zwei Stunden im Vakuumofen sulfurisiert wurden.

Beim Vergleich der REM-Bilder untereinander fällt auf, dass einerseits die Kristallgröße mit steigender Sulfurierungstemperatur zunimmt und andererseits jedoch die Dichte der an der Oberfläche befindlichen Kristalle abnimmt.

6. Potential von FeS_x -Schichten

In Abbildung 6.19 sind REM-Aufnahmen vom Querschnitt mehrerer FeS_x -Schichten dargestellt, die bei Raumtemperatur (a, c und e) und bei 250 °C (b, d und f) hergestellt wurden. Im Anschluss an die Beschichtung wurden diese bei 350 °C (a + b), bei 400 °C (c + d) und bei 500 °C (e + f) für zwei Stunden im Vakuumofen sulfuriert.

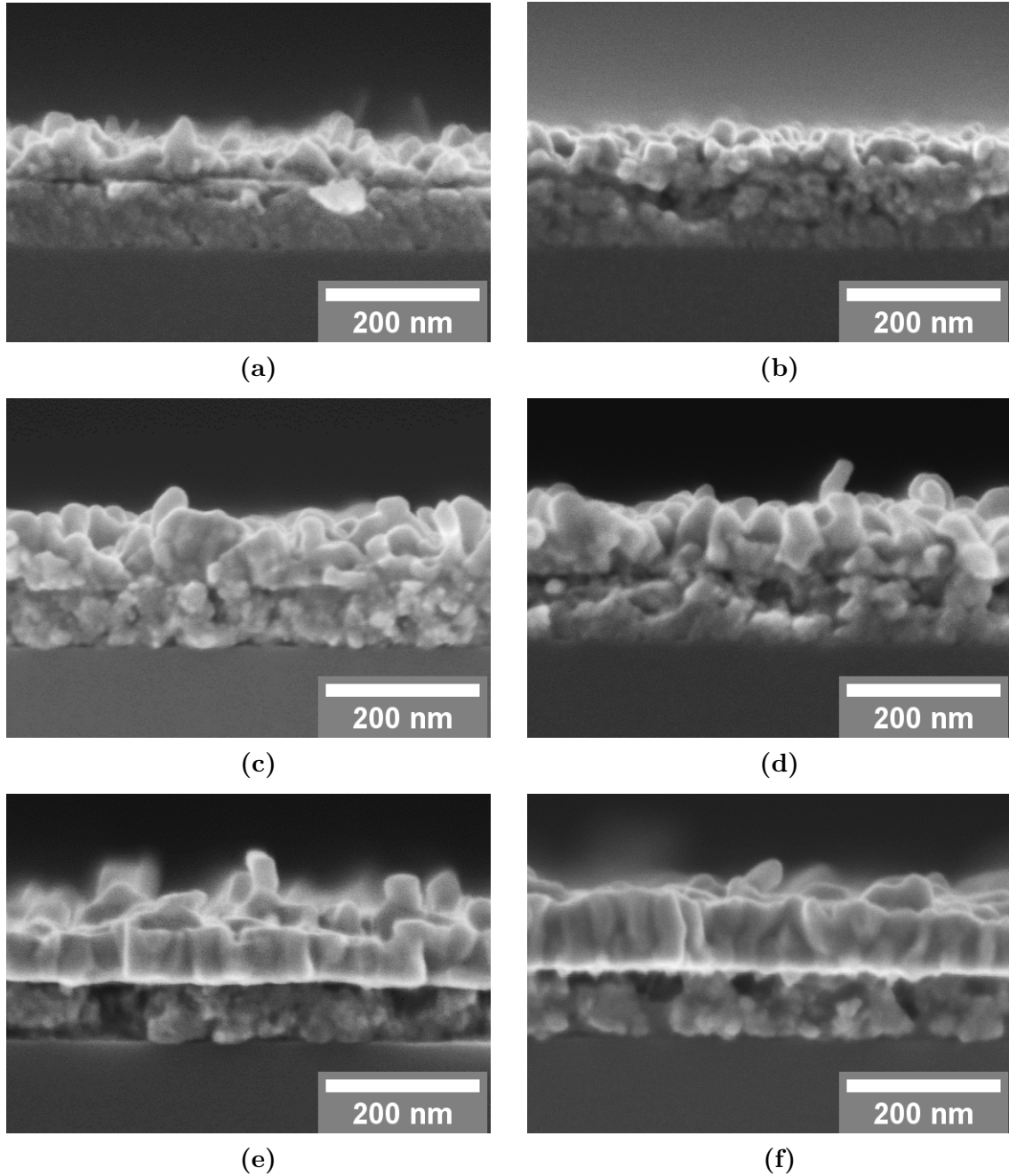


Abb. 6.19.: REM-Aufnahmen vom Querschnitt mehrerer FeS_x -Schichten, die bei Raumtemperatur (a,c und e) und bei 250 °C (b, d und f) hergestellt wurden. Anschließend wurden diese bei 350 °C (a+b), bei 400 °C (c+d) und bei 500 °C (e+f) für zwei Stunden im Vakuumofen sulfuriert.

Die FeS_x-Schichten, die bei Raumtemperatur hergestellt wurden, zeigen bereits bei einer Sulfurisierungstemperatur von 350 °C ein klar erkennbares Zweischichtsystem. Dies lässt sich durch eine geschlossene Schicht im oberen Bereich des Querschnitts erkennen, die aus etwas größeren Kristallen im Vergleich zur unteren Schicht besteht (siehe Abbildung 6.19a, c und e). Anhand der REM-Aufnahmen vom Querschnitt der Proben konnte die Gesamtschichtdicke und die Dicke der oberen Schicht mit Hilfe des Bildverarbeitungsprogramms „ImageJ“ manuell gemessen werden (siehe Tabelle 6.2). Der prozentuale Anteil der oberen Schicht im Bezug zur Gesamtschichtdicke nimmt bei 350 °C etwa 32% und bei 500 °C ca. 53% ein.

Beim Vergleich der bei Raumtemperatur mit den bei 250 °C Substrattemperatur hergestellten FeS_x-Schichten ist lediglich bei 350 °C ein deutlicher Unterschied zu beobachten. Hier sind die Kristalle im oberen Bereich der bei 250 °C Substrattemperatur hergestellten FeS_x-Schicht deutlich kleiner und es ist keine eindeutige Grenze zwischen einer oberen und unteren Schicht zu erkennen, da im unteren Bereich der Schicht ebenfalls etwas größere Kristalle zu beobachten sind, als bei der bei Raumtemperatur hergestellten Probe (vgl. Abbildung 6.19a und b). Auch hier konnte die Gesamtschichtdicke und die Dicke der oberen Schicht anhand der REM-Aufnahmen vom Querschnitt bestimmt werden (siehe Tabelle 6.2). Der prozentuale Anteil der oberen Schicht im Bezug zur Gesamtschichtdicke von der bei 500 °C sulfurierten FeS_x-Schicht liegt ebenfalls bei ca. 53%.

REM-Bild Abb. 6.19	Proben- nummer	Beschichtungs- temperatur [°C]	Sulfurierungs- temperatur [°C]	Schichtdicke gesamt [nm]	Schichtdicke (oben) [nm]
a	5885_8	RT	350	129 ± 10	41 ± 11
b	5885_30	250	350	138 ± 11	-
c	5885_10	RT	400	143 ± 15	66 ± 16
d	5885_33	250	400	165 ± 18	77 ± 18
e	5885_12	RT	500	147 ± 6	78 ± 14
f	5885_36	250	500	178 ± 15	94 ± 15

Tab. 6.2.: Ergebnisse der Schichtdickenbestimmung, die mit Hilfe des Bildverarbeitungsprogramms „ImageJ“ anhand der REM-Aufnahmen aus Abbildung 6.19 von sulfurierten FeS_x-Schichten auf Si-Substraten erfolgte.

6.3.3. Elektrische und optische Eigenschaften

Die Morphologieuntersuchungen im vorherigen Abschnitt haben gezeigt, dass sich die Kristallinität der Schichten mit steigender Sulfurisierungstemperatur deutlich

6. Potential von FeS_x -Schichten

verändert. Im folgenden Abschnitt geht es darum, inwieweit sich hierdurch die spezifische Leitfähigkeit im Temperaturbereich zwischen 80 K und 500 K beeinflussen lässt und ob die Leitfähigkeitsanforderungen an ein thermochromes Material aus Abschnitt 2.3 erfüllt werden können.

Hierzu ist in Abbildung 6.20 die spezifische Leitfähigkeit von sulfurierten FeS_x -Schichten auf Glas logarithmisch in Abhängigkeit der inversen Temperatur $1/T$ im Bereich von 80 K bis 500 K inklusive linearer Regression (280 - 500 K) zur Berechnung der Aktivierungsenergie E_B unter Verwendung von Gleichung 2.19 aus Abschnitt 2.4 dargestellt (eine Übersicht der Ergebnisse zeigt die Tabelle A.6 im Anhang).

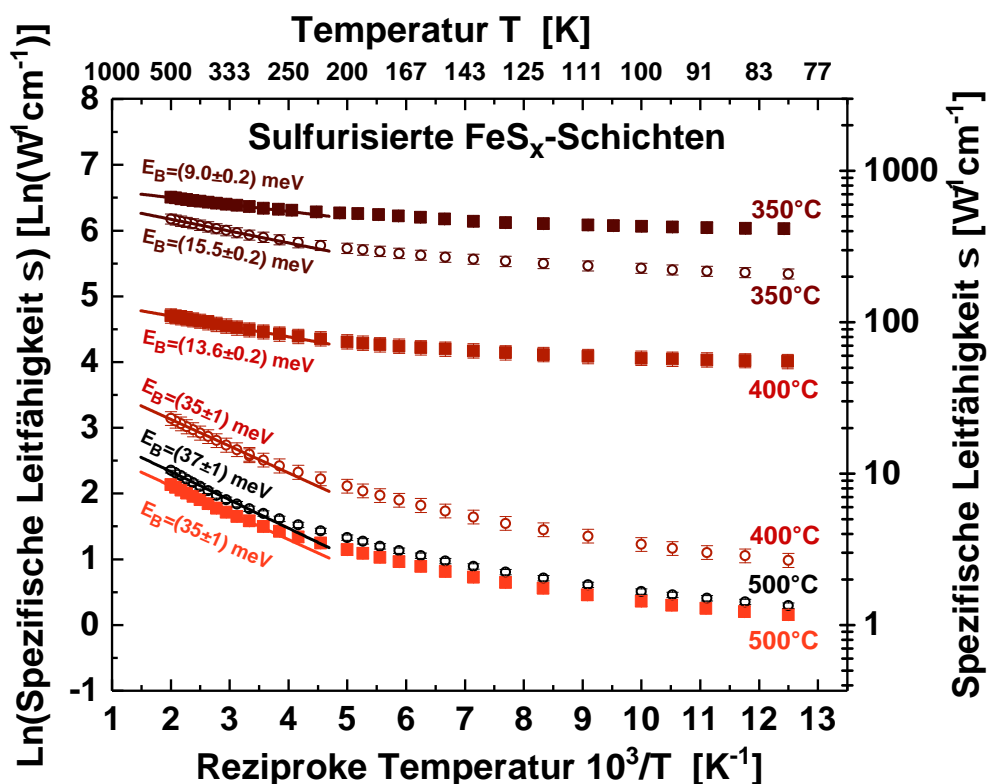


Abb. 6.20.: Spezifische Leitfähigkeit σ von sulfurierter FeS_x -Schichten auf Glas in Abhängigkeit der Temperatur von 80 K bis 500 K inklusive linearer Regression (280 - 500 K) zur Berechnung der Aktivierungsenergie E_B (siehe Tabelle A.6). Die runden bzw. eckigen Messpunkte sind von FeS_x -Schichten, die bei Raumtemperatur bzw. bei 250 °C abgeschieden wurden.

Es ist zu erkennen, dass im gesamten Temperaturbereich von 80 K bis 500 K das Niveau der spezifischen Leitfähigkeit mit höherer Sulfurierungstemperatur sinkt. Hierbei ist zu beobachten, dass die spez. Leitfähigkeit der FeS_x -Schichten, die bei Raumtemperatur abgeschieden wurden (runde Messpunkte), bei Temperaturen von 350 °C und 400 °C deutlich unterhalb der bei 250 °C abgeschiedenen FeS_x -Schichten

liegt (eckige Messpunkte). Bei 500 °C Sulfurisierungstemperatur ist kaum ein Einfluss der Substrattemperatur während der Beschichtung zu erkennen. Insgesamt liegt das Niveau der spez. Leitfähigkeit der bei 500 °C sulfurierten FeS_x-Schichten bei einer Temperatur von etwa 300 K schon im gewünschten Leitfähigkeitsbereich, sodass eine hohe IR-Transparenz dieser Schichten zu erwarten ist.

Die größte Änderung der spez. Leitfähigkeit im Temperaturbereich eines Solarkollektors zwischen 280 - 500 K zeigt dabei die bei Raumtemperatur hergestellte und bei 500 °C sulfurierte Schicht, die eine Aktivierungsenergie $E_B = (37 \pm 1)$ meV besitzt. Insgesamt sind die Aktivierungsenergien jedoch zu gering, sodass diese etwa nur 1/3 des Wertes der zuvor untersuchten amorphen FeS_x-Schicht, die direkt bei Raumtemperatur vom Target gesputtert wurde (vgl. Abbildung 6.8), betragen.

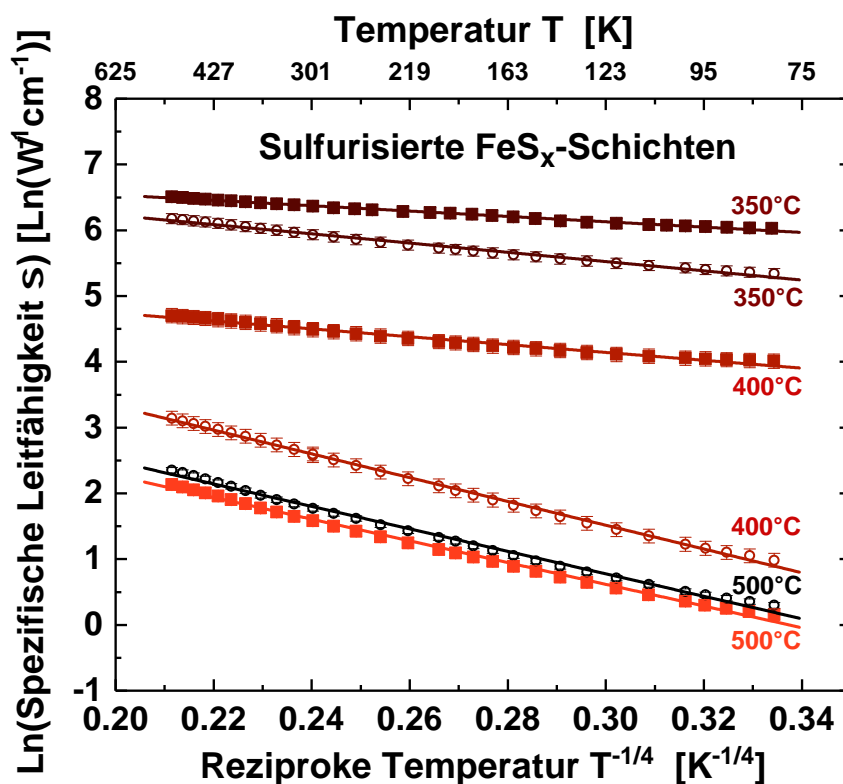


Abb. 6.21.: Auftragung des Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit σ zwischen 80 K und 500 K von sulfurierten FeS_x-Schichten auf Glas in Abhängigkeit der Temperatur $T^{-1/4}$ inklusive linearer Regression zur Beurteilung des Leitfähigkeitsmechanismus. Die runden bzw. eckigen Messpunkte sind von FeS_x-Schichten, die bei Raumtemperatur bzw. bei 250 °C abgeschieden wurden.

Um zu prüfen, ob der Leitfähigkeitsmechanismus in den sulfurierten FeS_x-Schichten ebenfalls durch die Hoppingleitfähigkeit beschrieben werden kann, wurde in Ab-

6. Potential von FeS_x -Schichten

Abbildung 6.21 zeigt die spezifische Leitfähigkeit logarithmisch zwischen 80 K und 500 K in Abhängigkeit der Temperatur $T^{-1/4}$ inklusive linearer Regression aufgetragen. Die logarithmisch aufgetragene Leitfähigkeit der Proben zeigt nahezu im gesamten Temperaturbereich einen linearen Zusammenhang, der nach Gleichung 2.20 aus Abschnitt 2.4 die Hoppingleitfähigkeit als dominierender Leitfähigkeitsmechanismus bestätigt.

Zur Einschätzung des Potentials dieser Schichten als solare Absorberschicht wurden in einem nächsten Schritt Reflexions- und Transmissionsmessungen auf einem Glassubstrat im solaren Spektralbereich zwischen 250 nm und 2500 nm durchgeführt (siehe Abbildung 6.22a und b).

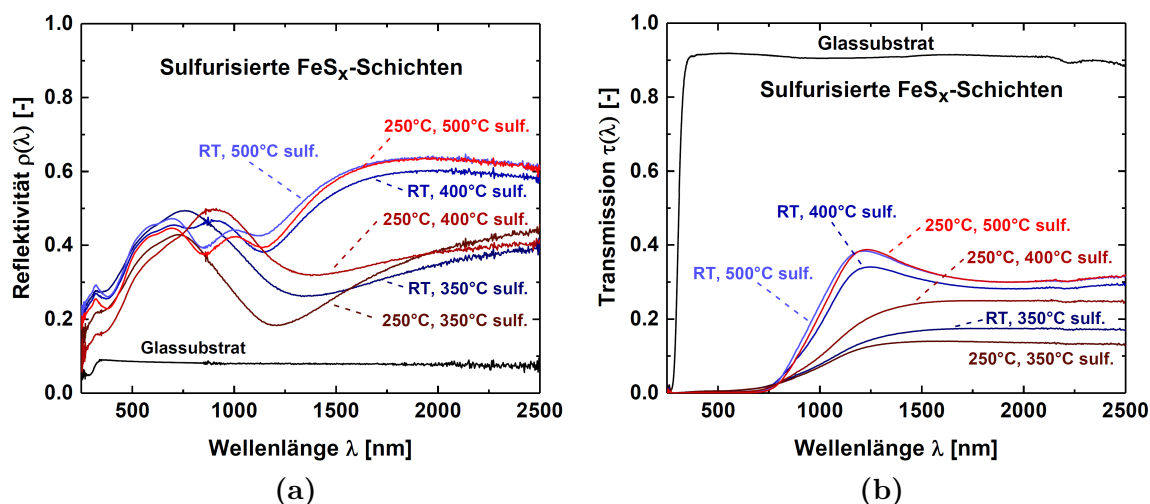


Abb. 6.22.: Reflexions- (a) und Transmissionspektren (b) sulfurisierter FeS_x -Schichten auf Glas. Diese wurden jeweils bei 350 °C, bei 400 °C und bei 500 °C für zwei Stunden im Vakuumofen sulfuriert. Die blauen bzw. roten Kurven sind von FeS_x -Schichten, die bei Raumtemperatur (RT) bzw. bei 250 °C abgeschieden wurden.

Die Reflexions- und Transmissionspektren aller sechs Schichten, deren Schichtdicke in Tabelle 6.2 aufgelistet ist und sich im Bereich von etwa 130 nm bis 180 nm bewegt, unterscheiden sich im kurzwelligem Spektralbereich von 250 nm bis etwa 800 nm kaum voneinander. Im NIR-Bereich hingegen zeigen die FeS_x -Schichten, die bei 400 °C bzw. 500 °C sulfuriert wurden und eine niedrige spezifische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur aufweisen (vgl. Abbildung 6.20), eine vergleichsweise höhere Reflektivität und Transmission als die Proben, die bei niedrigeren Temperaturen sulfuriert wurden. Der berechnete solare Absorptionsgrad α der Schichten (siehe Tabelle 6.3), der sich über $\alpha = (1-\rho) - \tau$ berechnet und die integralen Größen ρ und τ des solaren Reflexions- bzw. Transmissionsgrades beinhaltet (vgl. Gl. 2.4 in Ab-

schnitt 2.1), steigt mit geringer werdender Temperatur beim Sulfurierungsprozess und bewegt sich im Bereich von $\alpha_{RT, 500^\circ C} = 0.46$ und $\alpha_{250^\circ C, 350^\circ C} = 0.63$. Für einen potentiellen Einsatz als Absorberschicht spielen neben den solaren Absorptionseigenschaften auch die infrarot-optischen Eigenschaften eine zentrale Rolle, die einen großen Einfluss auf den thermischen Emissionsgrad ε eines Solarabsorbers einnehmen können.

Probennummer	Beschichtungstemperatur [°C]	Sulfurierungstemperatur [°C]	Reflexionsgrad (1-R) [%]	Transmissionsgrad T [%]	Absorptionsgrad α [%]
5926_18	250	350	66.72	4.22	62.5
5926_19	250	400	63.26	6.14	57.12
5926_20	250	500	58.9	9.88	49.02
5926_7	RT	350	60.36	4.82	55.54
5926_8	RT	400	57.49	9.08	48.41
5926_9	RT	500	56.45	10.39	46.06
Glassubstrat			91.73	91.13	0.6

Tab. 6.3.: Ergebnisse des solaren Reflexions- ($1-\rho$) und Transmissionsgrades (τ) aus Abbildung 6.22 von sulfurierten FeS_x-Schichten auf Glas inklusive des berechneten solaren Absorptionsgrades ($\alpha = (1-\rho) - \tau$).

Hierzu sind in Abbildung 6.23a und b Reflexions- und Transmissionspektren der FeS_x-Schichten, die auf beidseitig polierten Si-Substraten hergestellt wurden, im infraroten Spektralbereich zwischen 2000 nm und 17000 nm dargestellt.

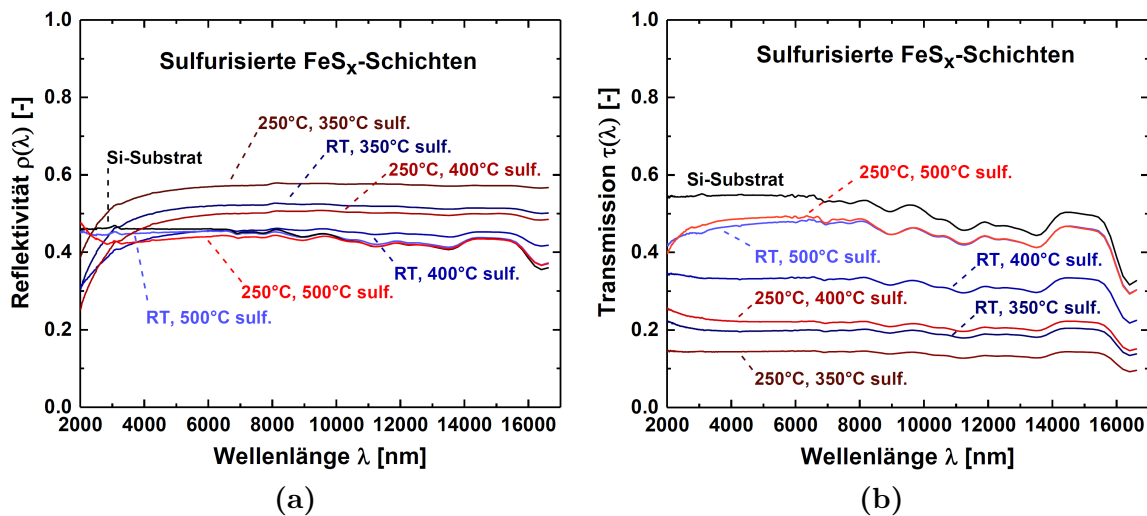


Abb. 6.23.: Reflexions- und Transmissionspektren (a und b) von FeS_x-Schichten auf beidseitig poliertem Si, die jeweils bei 350 °C, bei 400 °C und bei 500 °C für zwei Stunden im Vakuumofen sulfuriert wurden. Die blauen bzw. roten Kurven sind von FeS_x-Schichten, die bei Raumtemperatur (RT) bzw. bei 250 °C abgeschieden wurden.

6. Potential von FeS_x -Schichten

Es ist zu erkennen, dass die IR-Reflektivität der FeS_x -Schichten mit geringer werdender Prozesstemperatur bzw. mit höherer spez. Leitfähigkeit leicht ansteigt. Bei hohen Prozesstemperaturen folgt die IR-Reflektivitätskurve der FeS_x -Schichten annähernd der Kurve des unbeschichteten Si-Substrats, sodass davon auszugehen ist, dass größtenteils die Reflexion an der Grenzfläche zwischen Substrat und FeS_x -Schicht stattfindet.

Die Transmissionsspektren der sulfurierten FeS_x -Schichten zeigen, dass die Proben mit steigender Sulfurierungstemperatur bzw. mit niedriger spez. Leitfähigkeit (vgl. Abbildung 6.20) erwartungsgemäß eine höhere IR-Transmission aufweisen. Insgesamt kann hier beobachtet werden, dass die Transmission sehr sensitiv auf die Leitfähigkeit reagiert, da im infraroten Spektralbereich die Absorption durch frei bewegliche Ladungsträger einen großen Einfluss hat. Eine solch hohe IR-Transmission, wie sie bei den 500 °C sulfurierten Proben nachgewiesen werden konnte, würde bei einem potentiellen Einsatz als selektive Absorberschicht zu einem geringen Emissionsgrad ε führen.

6.4. Co-gesputterte FeS_x -Schichten

Dieser Abschnitt ist ein kurzer Exkurs zur Fragestellung, inwiefern sich die Schichteigenschaften ändern, wenn man den Eisenanteil in den Schichten leicht erhöht, um damit die Stöchiometrie in die entgegengesetzte Richtung zu beeinflussen. Da die bisher untersuchten FeS_x -Schichten in den XRD-Messungen die FeS_2 -Phase zeigten, wird im Folgenden versucht, die FeS-Phase anzuvisieren. Umgesetzt wird dies durch einen Co-Sputterprozess mit Hilfe des $\text{FeS}_{0.7}$ -Targets und eines dünnen Fe-Targets in der Co-Sputteranlage. An dieser Stelle werden zunächst nur XRD-, spez. Leitfähigkeits- und Transmissionsmessungen für einen ersten groben Überblick eingesetzt.

6.4.1. Präparation

Die Prozessparameter zur Herstellung der Schichten orientierten sich an den Werten, die bereits in Tabelle 6.1 dargestellt sind. Dabei wurde die Sputterleistung vom $\text{FeS}_{0.7}$ -Target auf 400 W (DC) konstant gehalten und die Sputterleistung vom Fe-Target auf den niedrigsten Wert von 13 W eingestellt und schrittweise auf 150 W erhöht. Es wurden etwa 100 nm dicke FeS_x -Schichten bei Raumtemperatur und bei

300 °C Substrattemperatur auf Si- und Glassubstraten in den Größen von 25 x 25 mm² und 50 x 50 mm² abgeschieden. Des Weiteren wurden einige Proben zusätzlich im Vakuumofen für zwei Stunden bei 550 °C getempert.

6.4.2. Phasenanalyse

Zur Identifikation der FeS_x-Phasen in der co-gesputterten FeS_x-Schicht wurde eine Röntgenbeugungsanalyse unter streifendem Einfall (GIXRD) vorgenommen.

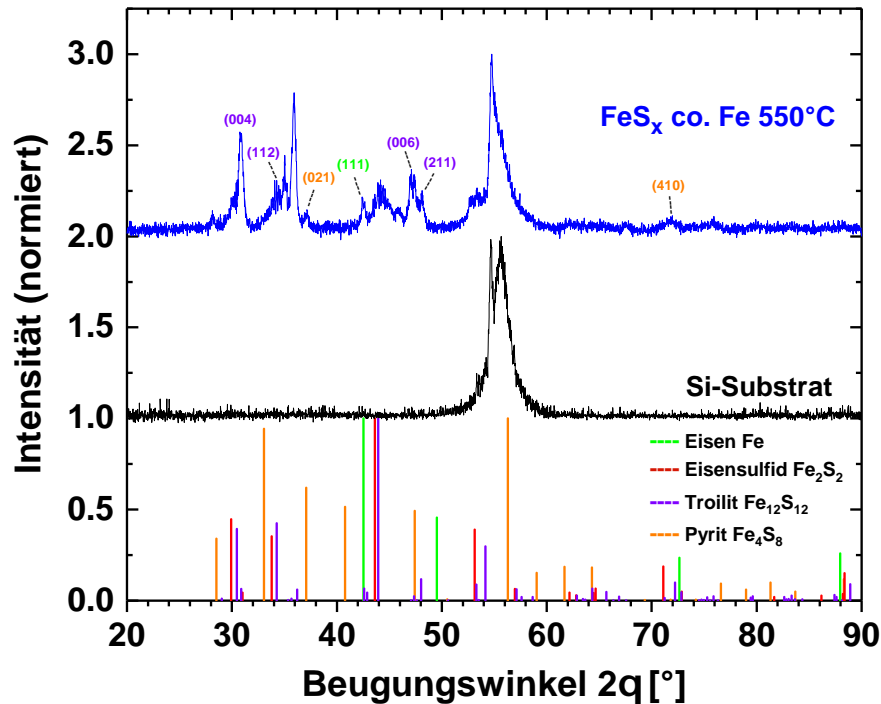


Abb. 6.24.: GIXRD-Spektrum von einer co-gesputterten (100 W Fe-Sputterleistung) FeS_x-Schicht, die bei Raumtemperatur abgeschieden und danach im Vakuumofen für zwei Stunden bei 550 °C getempert wurde. Zusätzlich ist das Spektrum des Si-Substrats und Literaturdaten von Eisen Fe [91], Eisensulfid Fe₂S₂ [88], Troilit Fe₁₂S₁₂ [92] und Pyrit Fe₄S₈ [90] dargestellt.

In Abbildung 6.24 ist das GIXRD-Spektrum einer co-gesputterten FeS_x-Schicht dargestellt, die bei Raumtemperatur mit 100 W Fe-Sputterleistung abgeschieden und danach im Vakuumofen für zwei Stunden bei 550 °C getempert wurde. Alle Reflexe, die mittels der Auswertesoftware „HighScore Plus“ bestimmt wurden, sind in Tabelle A.7 im Anhang dargestellt. Die Notation der chemischen Formeln wurde hierbei jeweils aus der angegebenen Literaturquelle übernommen.

6. Potential von FeS_x -Schichten

Beim Vergleich der Reflexpositionen mit Daten aus der Literatur konnten viele Reflexe der Troilit-Phase ($\text{Fe}_{12}\text{S}_{12}$) zugeordnet werden (vgl. [92]). Dazu gehört der (004)-Reflex bei $2\theta = 30.8^\circ$, der (112)-Reflex bei $2\theta = 34.3^\circ$, der (006)-Reflex bei $2\theta = 47.0^\circ$ und der (211)-Reflex bei $2\theta = 48.1^\circ$. Beim Winkel von $2\theta = 47.44^\circ$ und $2\theta = 53.31^\circ$ gibt es eine Überschneidung des (022)- und des (031)-Reflexes der Pyrit-Phase (Fe_4S_8) mit dem (210)- und dem (213)-Reflex der Troilit-Phase ($\text{Fe}_{12}\text{S}_{12}$). Die Pyrit-Phase (Fe_4S_8) konnte dabei auch durch den (021)-Reflex bei $2\theta = 37.1^\circ$ und den (410)-Reflex bei $2\theta = 71.8^\circ$ nachgewiesen werden (vgl. [90]). Der Reflex bei $2\theta = 42.51^\circ$ gehört wahrscheinlich zum (111)-Reflex der Fe-Phase (vgl. [91]), jedoch ist es nicht ganz auszuschließen, dass es sich hierbei auch um den leicht verschobenen (203)-Reflex der Troilit-Phase ($\text{Fe}_{12}\text{S}_{12}$) handeln könnte.

6.4.3. Elektrische und optische Eigenschaften

Um die Auswirkungen einer geringen Fe-Zugabe auf die Leitfähigkeit zu untersuchen, ist in Abbildung 6.25a zunächst ein Vergleich der spezifischen Leitfähigkeit von co-gesputterten (13 W Fe) und nicht co-gesputterten (0 W Fe) FeS_x -Schichten auf Glas in Abhängigkeit der Temperatur von 80 K bis 500 K dargestellt.

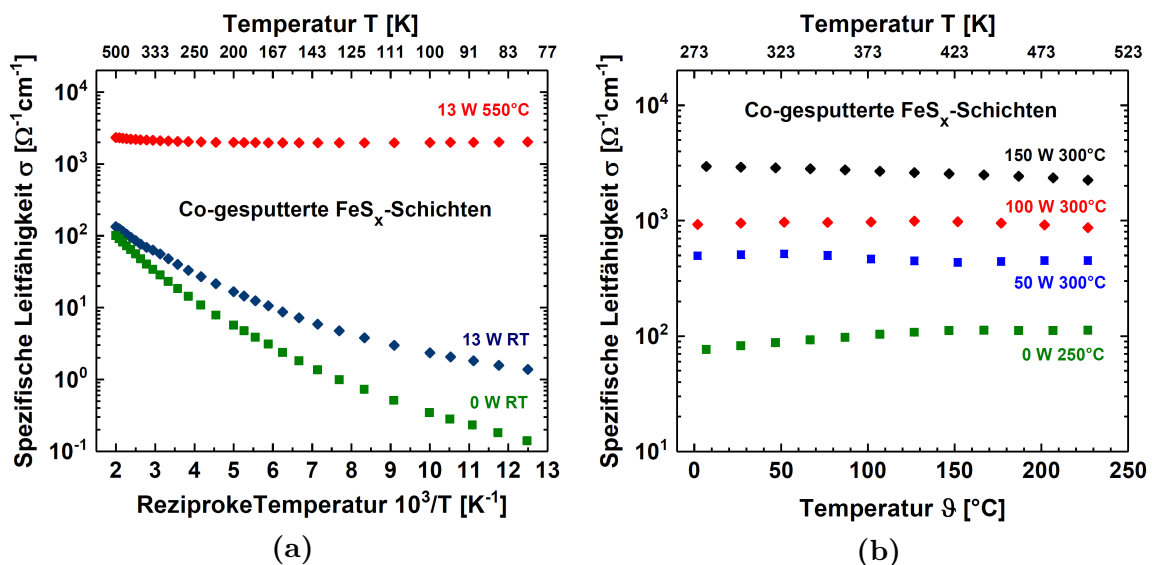


Abb. 6.25.: Vergleich der spezifischen Leitfähigkeit co-gesputterter und nicht co-gesputterter FeS_x -Schichten auf Glas in Abhängigkeit der Temperatur von 80 K bis 500 K (a). Einfluss der Fe-Sputterleistung auf die spezifische Leitfähigkeit im Temperaturbereich von -50°C bis 225°C co-gesputterter FeS_x -Schichten, die bei Substrattemperaturen von 250°C und 300°C abgeschieden wurden.

Dabei wurden beide Schichten bei Raumtemperatur hergestellt und die mit 13 W co-gesputterte FeS_x-Schicht wurde nach einer ersten Leitfähigkeitsmessung zusätzlich bei 550 °C im Vakuumofen getempert.

Bei den Schichten, die bei Raumtemperatur hergestellt wurden, ist zu erkennen, dass bereits eine leichte Erhöhung des Eisenanteils die spez. Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen (80 - 100 K) deutlich um eine Größenordnung ansteigen lässt. Bei höheren Temperaturen (400 - 500 K) zeigt sich dagegen ein ähnliches Niveau. Ein analoges Verhalten wurde bereits bei der Leistungsvariation aus Abbildung 6.9 in Abschnitt 6.2.3 mit sinkender FeS_x-Sputterleistung beobachtet.

Ein Vakuumtempern der co-gesputterten Schicht bei 550 °C für zwei Stunden führt dagegen zu einer drastischen Erhöhung der spez. Leitfähigkeit, die sich im Bereich von $2 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bewegt und einen nahezu konstanten Verlauf im gesamten Temperaturbereich zeigt. Da durch ein Vakuumtempern bei 550 °C zwar gewünschte kristalline Strukturen entstehen, es aber auch die Leitfähigkeit enorm steigert, wurde versucht das Tempern durch die Erhöhung der Substrattemperatur auf 300 °C während des Co-Sputterprozesses zu ersetzen und hierdurch die gewünschte polykristalline FeS-Strukturen zu erzeugen.

Um einen ersten Eindruck der Leitfähigkeitseigenschaften zu erhalten, wurden diese Schichten im reduzierten Temperaturbereich zwischen 0 °C und 225 °C vermessen. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 6.25b dargestellt und zeigt die spezifische Leitfähigkeit der bei 300 °C Substrattemperatur co-gesputterten FeS_x-Schichten in Abhängigkeit der Temperatur. Es ist zu erkennen, dass mit steigender Fe-Sputterleistung, also mit einer Erhöhung des Fe-Anteils in den FeS_x-Schichten, sich das Niveau der Leitfähigkeit anheben lässt. Jedoch bewirkt eine Erhöhung des Fe-Anteils in den FeS_x-Schichten eher eine Abschwächung der Temperaturabhängigkeit der spez. Leitfähigkeit.

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften erfolgte zunächst nur im infraroten Spektralbereich in Form von Transmissionsmessungen. Hierzu sind in Abbildung 6.26 die Transmissionspektren co-gesputterter FeS_x-Schichten dargestellt, die bei Raumtemperatur auf beidseitig polierten Si-Substraten abgeschieden und anschließend bei 550 °C im Vakuumofen getempert wurden. Die co-gesputterten FeS_x-Schichten, die mit 13 W (blaues Spektrum) bzw. die mit 100 W Fe-Leistung (rotes Spektrum) hergestellt wurde, zeigen beide eine sehr niedrige IR-Transparenz zwischen 2000 nm und 17000 nm.

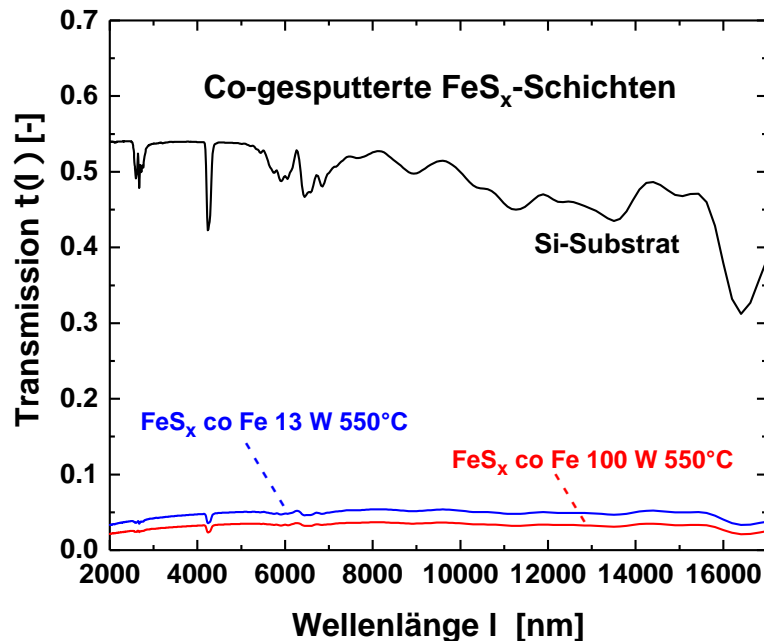


Abb. 6.26.: Transmissionsspektren co-gesputterter FeS_x -Schichten auf beidseitig polierten Si-Substraten, die bei 13 W (blaue Kurve) bzw. 100 W (rote Kurve) Fe-Sputterleistung abgeschieden und anschließend bei 550 °C im Vakuumofen getempert wurden.

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse aus den Leitfähigkeits- und IR-Transmissionsmessungen, die wenig aussichtsreich bezüglich der gewünschten Materialeigenschaften erscheinen, wurde auf weitergehende Untersuchungen an dieser Stelle verzichtet.

6.5. An Luft getemperte FeS_x -Schichten

Nachdem die FeS_x -Schichten in den vorherigen Kapiteln umfassend charakterisiert wurden, stellt sich nun die Frage, ob und inwiefern ein kurzes Tempern an Luft die Schichteigenschaften im Hinblick auf den Einsatz als thermochrome Absorberschicht beeinflusst. Von zentraler Bedeutung ist hierbei auch die Auswirkung einer potentiellen Verwendung als „Spacer-Schicht“ für das Lambda/4-Konzept (siehe Kapitel 4) in Verbindung mit der Oxidation von V auf der Schichtoberfläche, bei der hohe Temperaturen von bis zu 480 °C notwendig waren, um VO_x zu bilden.

Zur Beurteilung der Schichteigenschaften wurden REM-Aufnahmen, temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen im reduzierten Temperaturbereich zwischen -30 °C und 225 °C, Transmissionsmessungen im solaren Spektralbereich und zusätzlich eine Fotoaufnahme erstellt.

6.5.1. Präparation

Es wurden mit Hilfe der Co-Sputteranlage etwa 200 nm dicke FeS_x-Schichten unter Verwendung eines FeS_{0,7}-Targets auf 2 mm dicke Glassubstrate abgeschieden. Zusätzlich wurden die Schichten auf einseitig polierten Si-Substraten abgeschieden, um später REM-Aufnahmen des Schichtquerschnitts erstellen zu können. Im Anschluss wurden die FeS_x-Schichten mit dem RTC Bandofen Model LA-310 an Luft getempert. Hierbei wurden drei verschiedene Temperaturen verwendet (300 °C, 400 °C und 500 °C) bei denen jeweils unterschiedliche Bandgeschwindigkeiten (Einheit in Inch pro Minute, ipm) zwischen 17.5 ipm und 5 ipm eingestellt wurden.

Bereits direkt nach dem Tempern im Ofen konnte eine Verfärbung der FeS_x-Schichten auf Glas von blaugrau (300 °C / 15 ipm) bis hin zu einem rotbraunen Erscheinungsbild (500 °C / 5 ipm) beobachtet werden (siehe Abbildung 6.27). Dies deutet bereits darauf hin, dass sich große Unterschiede in den Schichteigenschaften ergeben haben.

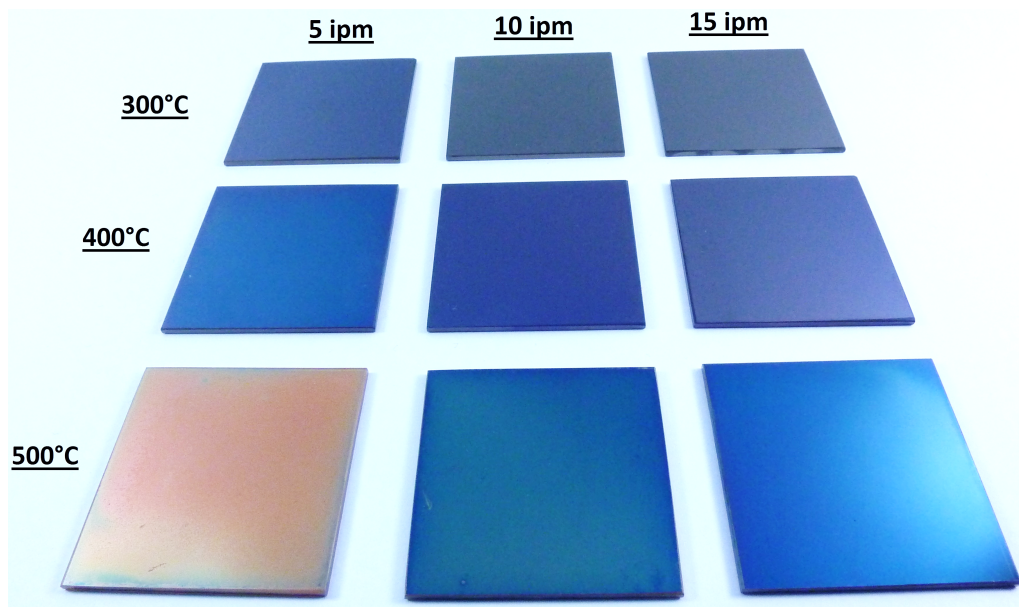


Abb. 6.27.: Fotoaufnahme der an Luft getemperten FeS_x-Schichten auf Glas.

6.5.2. Morphologieuntersuchung

Um genauer zu untersuchen, was beim Tempern der FeS_x-Schichten passiert, wurden REM-Aufnahmen der Proben erstellt, die bei 5 ipm durch den Bandofen gefahren wurden. In Abbildung 6.28a und Abbildung 6.28b sind REM-Aufnahmen der Oberfläche und des Querschnittes der Probe, die bei 300 °C im Bandofen getempert

6. Potential von FeS_x -Schichten

wurde, zu sehen. Hierbei ist zu beobachten, dass sich auf der Probenoberfläche helle Flecken gebildet haben, in denen kleine rundliche Krümel zu finden sind.

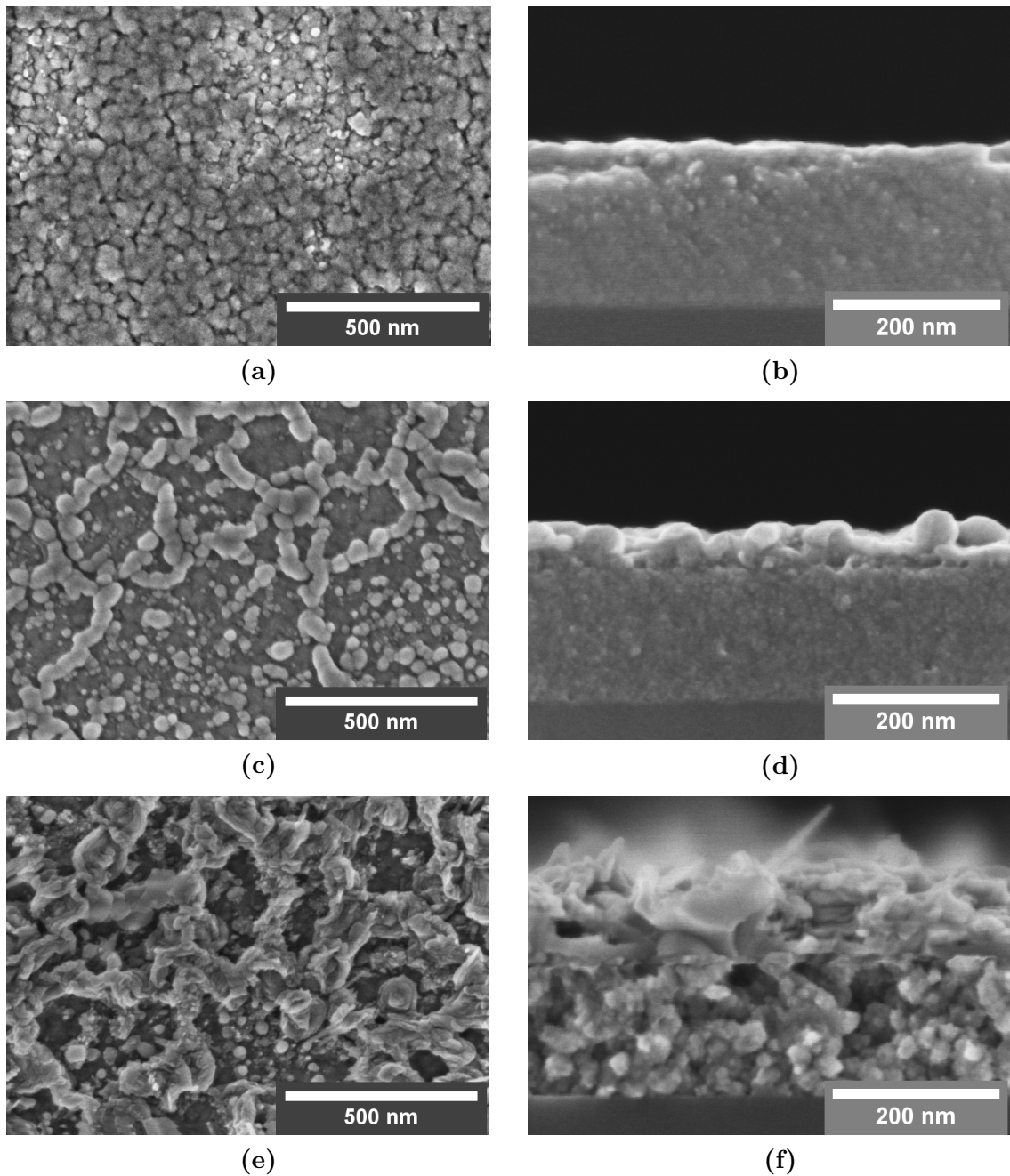


Abb. 6.28.: REM-Aufnahmen der Oberfläche und vom Querbruch getemperter FeS_x -Schichten auf Si, die bei 5 ipm durch den Bandofen gefahren wurden. In Abb. (a) und (b) ist die Probe bei 300 °C, in Abb. (c) und (d) bei 400 °C und in Abb. (e) und (f) bei 500 °C getempert worden.

Im Vergleich zur unbehandelten Probe aus Abbildung 6.6a in Abschnitt 6.2.2 sind hier etwas größere Risse in der Kornstruktur zu beobachten. Im Probenquerschnitt, der (194 ± 4) nm dicken Schicht, sind jedoch keine auffälligen Veränderungen zu sehen.

Die Abbildung 6.28c und 6.28d zeigen eine REM-Aufnahme der Oberfläche und des Querschnittes der Probe, die bei 400 °C durch den Bandofen gefahren wurde.

In der Aufnahme der Probenoberfläche ist eine netzwerkartige Struktur aus abgerundeten Kristallen zu beobachten. Der Querschnitt dieser Probe zeigt, dass sich diese veränderte Struktur lediglich an der Oberfläche mit einer Schichtdicke von (43 ± 12) nm gebildet hat. Die darunterliegende Schicht wirkt noch unverändert. Die Gesamtschichtdicke der Probe liegt bei (204 ± 13) nm.

Ein deutlich anderes Verhalten ist in den REM-Aufnahmen aus Abbildung 6.28e und Abbildung 6.28f zu erkennen. Hier sind überwiegend nadelige und tafelige Kristallstrukturen auf der Probenoberfläche zu beobachten, die eine sehr poröse Oberflächenmorphologie bilden. Im Probenquerschnitt ist eine zweigeteilte Schichtstruktur zu sehen. Die obere Schicht mit den tafeligen Kristallstrukturen ist dabei etwa (94 ± 6) nm dick. Die untere Schicht zeigt rundliche Kristalle, die eine leicht poröse Struktur bilden. Die Gesamtschichtdicke liegt hier bei (253 ± 8) nm.

6.5.3. Elektrische und optische Eigenschaften

Ein wichtiges Kriterium zur Bewertung von Absorberschichten ist, wie bereits in Abschnitt 2.3 beschrieben, die spezifische Leitfähigkeit der Schichten. In Abbildung 6.29a ist die spezifische Leitfähigkeit der bei 300 °C getemperten FeS_x-Schichten im Temperaturbereich zwischen -30 °C und 225 °C dargestellt. Zum besseren Vergleich der Messkurven wurde ebenfalls eine Probe ohne Ofenbehandlung (grüne Kurve) abgebildet.

Es ist zu erkennen, dass die Leitfähigkeit der Proben mit langsamer werdender Bandgeschwindigkeit, also längerer Temperzeit, deutlich größer wird. Gleichzeitig nimmt die relative Änderung der Leitfähigkeit mit langsamer werdender Bandgeschwindigkeit ab. Ein ähnliches Verhalten ist bei den 400 °C getemperten Proben aus Abbildung 6.29b zu beobachten. Wie zu erwarten ist ein höheres Niveau der Leitfähigkeit bereits bei schnelleren Bandgeschwindigkeiten zu erkennen.

Ein anderes Verhalten der Leitfähigkeit ist im Gegensatz dazu bei den 500 °C getemperten Proben in Abbildung 6.29c zu verzeichnen. Bei 17.5 ipm zeigt die Probe kaum Änderungen in der Leitfähigkeit im Vergleich zur nicht getemperten Probe. Doch

6. Potential von FeS_x -Schichten

dann steigt diese bei 10 ipm sprunghaft auf Maximalwerte um die $1000 \Omega^{-1}cm^{-1}$ an. Wird die Bandgeschwindigkeit weiter reduziert, so nimmt die Leitfähigkeit wieder deutlich ab, bis diese am Ende bei 5 ipm im Bereich von $20 \Omega^{-1}cm^{-1}$ landet. Eine relative Änderung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur ist bei dieser Probe nur noch minimal vorhanden.

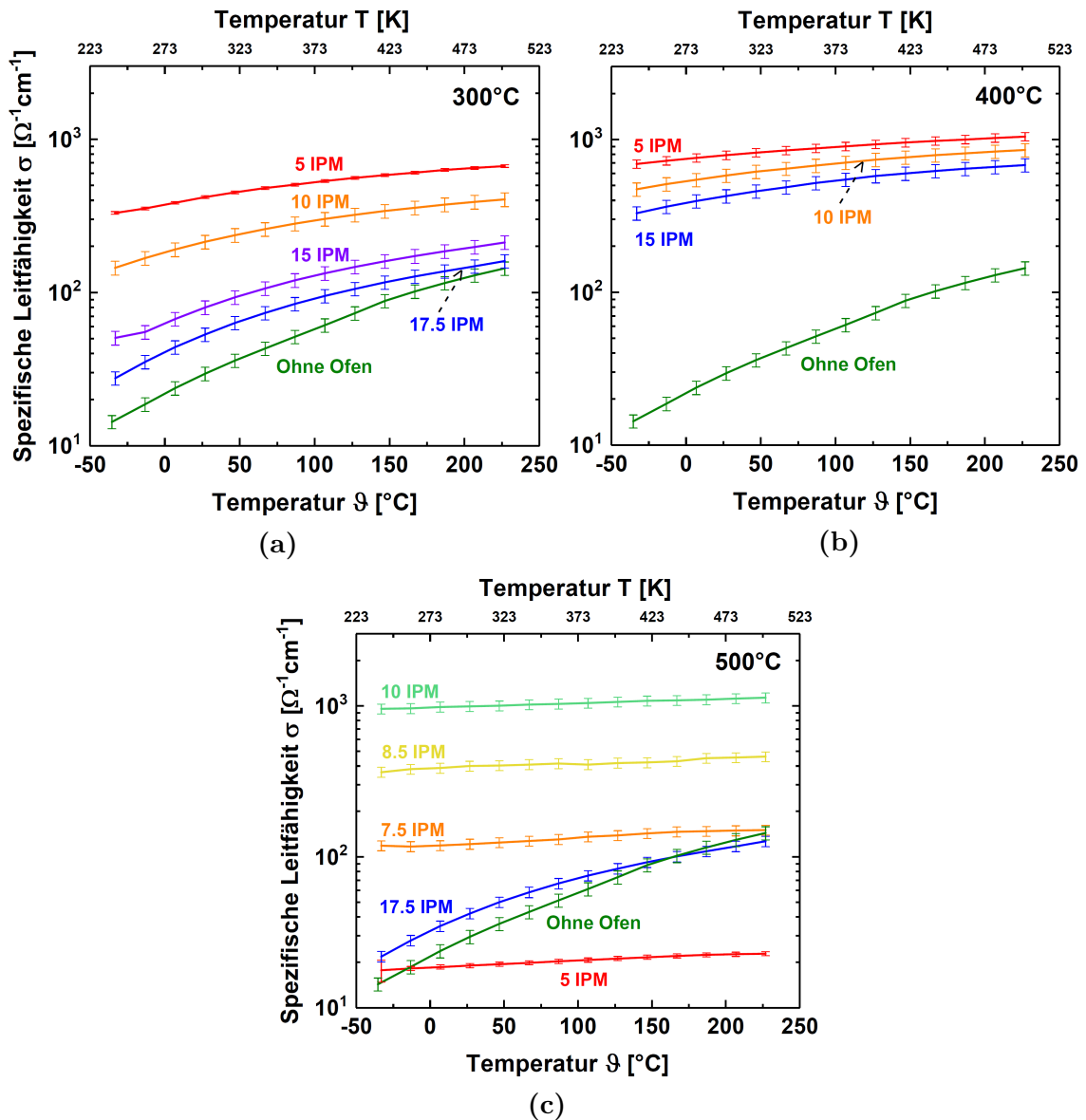


Abb. 6.29.: Vergleich der temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen von getemperten und nicht getemperten FeS_x -Schichten auf Glas. In Abb. a) wurden die Proben bei 300 $^{\circ}C$, in b) bei 400 $^{\circ}C$ und in c) bei 500 $^{\circ}C$ mit unterschiedlichen Bandgeschwindigkeiten durch den Ofen gefahren.

Das optische Verhalten der getemperten FeS_x-Schichten auf einem Glassubstrat wurde anhand von Transmissionsspektren im Wellenlängenbereich von 250 nm bis 2500 nm gemessen. Im Vergleich zu den Leitfähigkeitsmessungen aus Abbildung 6.29c zeigen die Transmissionsspektren der bei 500 °C im Bandofen getemperten Schichten aus Abbildung 6.30a ein umgekehrt proportionales Verhalten. Hierbei sinkt zunächst die Transmission der bei 10 ipm und 500 °C getemperten Schicht aufgrund der erhöhten Leitfähigkeit deutlich unterhalb der nicht getemperten Schicht ab, bis diese ab Bandgeschwindigkeiten kleiner als 10 ipm wieder deutlich über die Transmission der nicht getemperten Schicht ansteigt, da die Leitfähigkeit dieser Schichten spürbar abgenommen hat. Bei ca. 600 nm nimmt die Transmission bei allen Proben deutlich ab. Die Transmissionsspektren der bei 400 °C getemperten Proben weisen alle eine sehr niedrige Intensität auf und entsprechen in etwa der Probe, die bei 500 °C und 10 ipm getempert wurde.

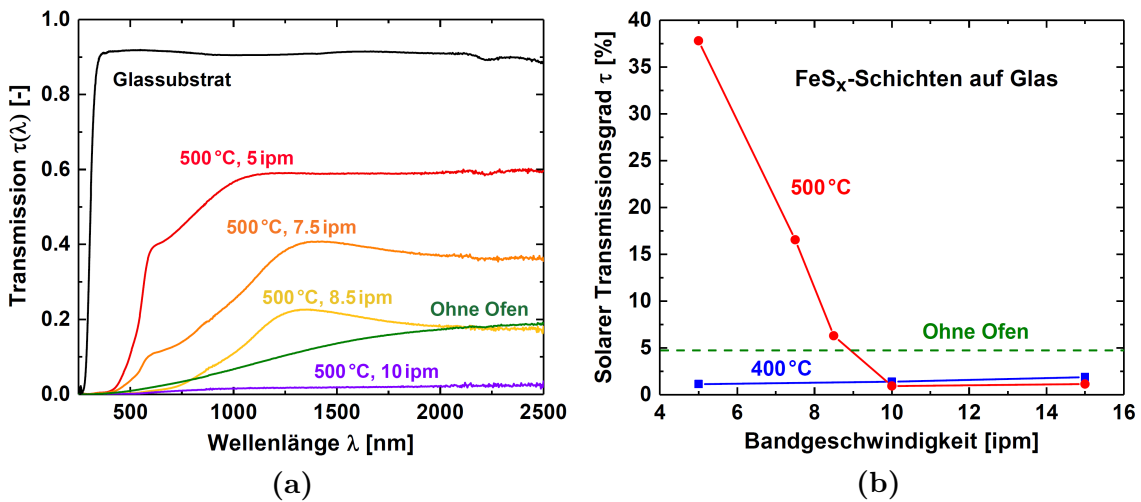


Abb. 6.30.: a) Transmissionsspektren von 500 °C getemperten und einer nicht getemperten FeS_x Schicht auf Glas, die mit unterschiedlichen Bandgeschwindigkeiten durch den Bandofen gefahren wurden. b) Solare Transmissionsgrad τ von getemperten FeS_x-Schichten auf Glas in Abhängigkeit der Bandgeschwindigkeit bei 400 °C und 500 °C

Eine übersichtliche Zusammenfassung der Transmissionseigenschaften der getemperten FeS-Schichten ist in Abbildung 6.30b in Form des solaren Transmissionsgrades der Schichten auf Glas in Abhängigkeit der Bandgeschwindigkeit bei 400 °C und 500 °C dargestellt. Während die Proben, die bei 400 °C getempert wurden, insgesamt einen sehr geringen Transmissionsgrad aufweisen, ist bei den 500 °C getemperten Proben ein etwa linearer Anstieg des Transmissionsgrades für Bandgeschwindigkeiten unterhalb von 10 ipm zu beobachten.

6.6. Diskussion der Ergebnisse

Bei den direkt vom Target gesputterten FeS_x -Schichten konnte über eine EDX-Analyse eine Stöchiometrie von $x = 0.79 \pm 0.08$ bestimmt werden. Dieser Wert stimmt näherungsweise mit der gemessenen Stöchiometrie der FeS_x -Targetoberfläche mit $x = 0.70 \pm 0.03$ überein. Dennoch weicht dieser Wert von der erwarteten Stöchiometrie von $x = 1$ des gekauften FeS-Targets ab. Der Überschuss von Eisen deutet dabei auf einen Verlust von Schwefel an der Targetoberfläche hin und könnte durch das Aufheizen des Targets bei hohen Sputterleistungen und langen Beschichtungszeiten verursacht worden sein. Durch die womöglich hohe Targetoberflächentemperatur kann es zu Schwefelausscheidungen und -ausgasungen und kommen [95], die beispielsweise auch beim Tempern der FeS_x -Schichten bei 300°C an Luft beobachtet wurden (vgl. Abbildung 6.28a). Eine Herstellung der FeS_x -Schichten mit zusätzlichem H_2S -Gas als Reaktivgas hätte das Anpassen der Stöchiometrie evtl. verbessern können, ist aber anlagentechnisch nicht möglich gewesen.

Die GIXRD-Messung der bei Raumtemperatur hergestellten Probe zeigte keine Röntgenreflexe, sodass hier eine amorphe Festkörperstruktur nachgewiesen werden konnte. Bei der bei 250°C Substrattemperatur hergestellten Probe hingegen konnte ein intensitätsstarker Röntgenreflex der Pyrit-Phase (Fe_4S_8) mit der Wachstumsrichtung (Messrichtung) in (111)-Orientierung gemessen werden. Da keine weiteren Reflexe dieser Phase nachgewiesen werden konnten, deutet dies auf ein epitaktisches Wachstum und eine schwache Texturierung der Schicht hin. Dieses Ergebnis steht jedoch nicht im Einklang mit der bestimmten Stöchiometrie über die EDX-Analyse. Da die GIXRD-Messung nur kristalline Strukturen in Messrichtung registriert, kann nicht ausgeschlossen werden, dass z. B. amorphe und Fe reichere FeS_x -Schichtbestandteile unerfasst bleiben.

Die elektrische Leitfähigkeit der direkt vom Target gesputterten FeS_x -Schichten unterscheidet sich je nach Substrattemperatur insbesondere bei tiefen Temperaturen sehr stark. Dabei zeigt die bei 250°C hergestellte Probe im gesamten Temperaturbereich im Gegensatz zur Probe, die bei Raumtemperatur hergestellt wurde, nur eine geringe Änderung der Leitfähigkeit. Theoretische Berechnungen von Pazidis in [12] haben gezeigt, dass optimale Werte für ein ideales Schichtmodell im „kalten Bereich“ (300 K) zwischen $1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ und $3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ und im „heißen Bereich“ (ab 423 K) zwischen $50 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ und $90 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ liegen sollten (siehe auch Abbildung 2.5 in Abschnitt 2.3). Dies entspricht einer Aktivierungsenergie von $E_{\text{B,theo.}}$ von etwa

300 meV. Die empirisch ermittelte Aktivierungsenergie E_B der amorphen Schichten, die zwischen 280 K und 500 K bestimmt wurde, liegt bei geringen Sputterleistungen (50 W) bei (45 ± 2) meV und steigt bei hohen Sputterleistungen (500 W) auf (104 ± 2) meV an.

Ähnlich wie bei den amorphen FeSi_x -Halbleiterschichten in Kapitel 5, zeigt auch die Leitfähigkeit der amorphen FeS_x -Schichten typischerweise eine Hoppingleitfähigkeit, die in Form einer linearen $T^{-1/4}$ -Abhängigkeit zu beobachten ist und durch Gleichung 2.20 aus Abschnitt 2.4 theoretisch beschrieben werden kann. Daher kann auch an dieser Stelle der Aktivierungsenergie keine Bandlücke E_G (entsprechend $E_G = 2 E_B$) zugeordnet werden, die zur Bandstruktur eines kristallinen Halbleiters gehört. Das Niveau der spez. Leitfähigkeit der bei 500 W hergestellten und amorphen Probe erstreckt sich von $\sigma(300 \text{ K}) = 26 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bis $\sigma(420 \text{ K}) = 80 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ und liegt somit sehr dicht an den gewünschten Bereichen. Die Leitfähigkeit im „kalten Bereich“ ist jedoch etwas zu hoch und die Aktivierungsenergie dementsprechend etwas zu klein. Insgesamt werden bei der mit 500 W hergestellten Probe die geeignetsten Leitfähigkeitseigenschaften beobachtet.

Zur Erklärung des Unterschiedes in der Leitfähigkeit, die durch die Leistungsvariation hervorgerufen wird und besonders bei tiefen Temperaturen deutlich zum Vorschein kommt, spielen die Defektzustände in den Proben eine wichtige Rolle. Vermutlich sorgt eine höhere Sputterleistung gleichzeitig auch für eine höhere kinetische Energie der Teilchen beim Sputterprozess, die beim Auftreffen auf die Probenoberfläche tiefer in die Schicht eindringen können und dadurch vermehrt Defekte in der abgeschiedenen Schicht bilden können. Durch eine höhere Anzahl an Defektzuständen werden die Elektronen deutlich stärker gestreut, sodass ihre Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen im Vergleich zu weniger defektreichen Proben spürbar vermindert ist.

Dass es sich hierbei um eine reversible Änderung der spez. Leitfähigkeit handelt, konnte durch mehrere Temperaturzyklen nachgewiesen werden. Auch eine Langzeitstabilitätsuntersuchung der Leitfähigkeit in N_2 -Atmosphäre zeigte innerhalb eines Jahres lediglich einen prozentualen Anstieg um etwa 25%. Diese Schicht wurde dabei unter einer N_2 -Atmosphäre und nicht unter der normalen Umgebungsluft gelagert, da Absorberschichten typischerweise durch eine Antireflexbeschichtung vor der normalen Umgebungsluft geschützt sind.

Der erhoffte sprunghafte Anstieg der Leitfähigkeit, der durch einen Phasenübergang der FeS-Phase verursacht werden kann und in der Literatur bei kristallinen

6. Potential von FeS_x -Schichten

FeS -Schichten bereits gezeigt wurde ([81] und [80]), konnte im untersuchten Temperaturbereich nicht beobachtet werden. Der Grund dafür ist vermutlich die bereits erwähnte Stöchiometrieabweichung in Form einer etwas zu hohen Eisenkonzentration, die mit Hilfe von EDX-Messungen bestimmt wurde.

Das optische Absorptionsvermögen im infraroten Spektralbereich, das maßgeblich durch die Anzahl frei beweglicher Ladungsträger beeinflusst wird, hat großen Einfluss auf die infrarot-optischen Transmissionseigenschaften. Wie zu erwarten, zeigt die Probe mit hoher bzw. niedriger spez. Leitfähigkeit eine geringere bzw. höhere, bessere Transmission im infraroten Spektralbereich. Auch im solaren Spektralbereich zeigte die amorphe Schicht im Vergleich zur Schicht, die bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ beschichtet wurde, ein etwas höheres solares Absorptionsvermögen.

Die GIXRD-Messungen der **sulfurisierten FeS_x -Schichten** haben gezeigt, dass sich die gewünschten polykristallinen FeS_2 -Phasen erst bei Sulfurisierungstemperaturen ab $400\text{ }^\circ\text{C}$ bilden, und das unabhängig von der gewählten Substrattemperatur (RT bzw. $250\text{ }^\circ\text{C}$). Eine ähnliche Beobachtung konnten ebenfalls Meng et al. [93] bei der Sulfurisierung von dünnen Fe-Schichten feststellen. Bei ihren Experimenten tauchten ebenfalls deutlich erkennbare Röntgenreflexe der FeS_2 -Phase erst ab Sulfurisierungstemperaturen von $400\text{ }^\circ\text{C}$ auf.

Darüber hinaus konnten bei den sulfurisierten FeS_x -Schichten mit Hilfe der REM-Aufnahmen zwei unterschiedliche FeS_x -Kristallstrukturen in Form eines Zweischichtsystems beobachtet werden, die insbesondere bei einer Sulfurisierungstemperatur von $500\text{ }^\circ\text{C}$ deutlich erkennbar werden. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen der GIXRD-Analyse, da dort ebenfalls unterschiedliche FeS_x -Phasen identifiziert werden konnten.

Nach der *Scherrer-Gleichung* [30] verhält sich die Kristall- bzw. Domänengröße D_{hkl} einer periodischen Struktur, die einen Röntgenreflex verursacht, invers proportional zur Halbwertsbreite β (FWHM) des entsprechenden Röntgenreflexes ($D_{\text{hkl}} \sim 1/\beta$). Demnach gehört die Phase mit den schmalsten GIXRD-Reflexen zur FeS_x -Phase mit den größten Kristallstrukturen und diese wurden im oberen Bereich der Doppelschicht beobachtet. Hieraus lässt sich ableiten, dass es sich bei der oberen Schicht sehr wahrscheinlich um die Pyrit-Phase (Fe_4S_8) handelt, da dieser Phase einige der schmalen Reflexe zugeordnet werden konnten. Auch ist das Schwefelangebot an der Schichtoberfläche während des Sulfurierungsprozesses größer als im unteren Bereich der Doppelschicht, sodass die Bildung einer FeS_2 Phase sehr wahrscheinlich ist. Bei der darunterliegenden Schicht haben die REM-Aufnahmen gezeigt, dass es

sich um kleine Kristallstrukturen handelt, die eher breitere und intensitätsschwächere GIXRD-Reflexe erzeugen würden und sich daher nur sehr schwer im GIXRD-Spektrum wiederfinden lassen. Deswegen ist es nicht auszuschließen, dass es sich bei der unteren Schicht um die schwefelärmere Eisensulfid- (Fe_2S_2) oder auch um die Markasit-Phase (Fe_2S_4) handeln könnte, da beide in den GIXRD-Spektren nachgewiesen werden konnten (vgl. Tabelle A.5).

Das Niveau der spez. Leitfähigkeit variiert sehr stark mit der Sulfurisierungstemperatur. Hierbei zeigen die bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ sulfurisierten Proben sehr hohe und eher ungünstige Werte von $\sigma(300\text{ K}) = 582\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Die bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ sulfurisierten Proben zeigen sehr niedrige und für die Anwendung als thermochrome Schicht gute Werte bei Raumtemperatur von $\sigma(300\text{ K}) = 5\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, die sich im heißen Zustand auf $\sigma(500\text{ K}) = 11\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ erhöhen. Aufgrund des leichten Anstiegs der spez. Leitfähigkeit ist die ermittelte Aktivierungsenergie $E_B = (37 \pm 1)\text{ meV}$ etwas zu klein, um die gewünschten Leitfähigkeitsanforderungen zu erfüllen. Die $T^{-1/4}$ -Auftragung der spez. Leitfähigkeit ergab bei diesen Schichten einen linearen Zusammenhang, sodass auch hier eine Hoppingleitfähigkeit beobachtet werden kann, die auf eine hohe Anzahl von Defektzuständen schließen lässt. Auch Ellmer et al. [94] konnten bei reaktiv gesputterten FeS_2 -Schichten bereits eine Hoppingleitfähigkeit feststellen und ähnliche spez. Leitfähigkeitswerte im Bereich von $0.2\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bis $5\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ im Temperaturbereich von ca. $80\text{--}500\text{ K}$ messen.

Den Einfluss der sehr niedrigen Leitfähigkeit der bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ sulfurisierten Proben spiegelt sich, wie erwartet, in Form einer sehr hohen und erwünschten Infrarot-Transparenz wider. Diese Schichten eignen sich daher gut als „Spacer-Material“ für die Anwendung im Rahmen des Lambda/4-Konzeptes (siehe auch Kapitel 4).

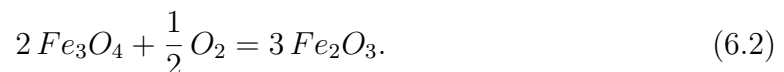
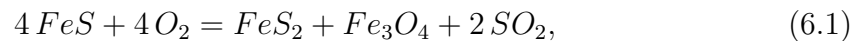
Bei den **co-gesputterten FeS_x -Schichten** wurde zur Beurteilung der Schichteigenschaften der Fokus auf Leitfähigkeitsmessungen gelegt, um die Auswirkungen der Substrattemperatur und des zusätzlichen Vakuumtemperns zu erkunden. Die FeS_x -Schicht, die bei Raumtemperatur mit 13 W Fe co-gesputtert wurde, zeigt, ähnlich wie es bei der Leistungsvariation zu beobachten war, insbesondere bei tiefen Temperaturen nur eine leichte Erhöhung der spez. Leitfähigkeit. Da auch diese Schicht sehr wahrscheinlich eine amorphe Festkörperstruktur besitzt, wird die Leitfähigkeit in erster Linie durch die hohe Anzahl von Defekten in der Schicht bestimmt, sodass eine Zugabe einer geringen Fe-Menge keinen großen Einfluss hat. Anders sieht es aus, sobald durch das Tempern bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuumofen eine polykristalline Schichtmorphologie erzeugt wird. Hier konnte bei tiefen Temperaturen ein Anstieg der

6. Potential von FeS_x -Schichten

Leitfähigkeit durch den Temperschnitt von 3 Größenordnungen beobachtet werden. Damit liegt die Leitfähigkeit in einem viel zu hohen Bereich, um es als thermochrome Schicht verwenden zu können. Auch die Erhöhung der Substrattemperatur auf $300\text{ }^\circ\text{C}$ bei gleichzeitiger Zugabe von Fe lässt die Leitfähigkeit im Temperaturbereich von $0\text{ }^\circ\text{C}$ bis $225\text{ }^\circ\text{C}$ kontinuierlich auf zu hohe Werte ansteigen. Sehr wahrscheinlich sind die hier zugeführten Mengen zusätzlichen Eisens zu hoch, um die gewünschten Leitfähigkeitseigenschaften der FeS-Phase zu erhalten, die in der Dissertation von Fu [81] erreicht wurden. Zwar konnte durch die Phasenanalyse der co-gesputterten FeS_x -Schicht, die mit 400 W $FeS_{0,7}$ - und 100 W Fe-Sputterleistung hergestellt und im Anschluss bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuumofen getempert wurde, primär die Troilit-Phase ($Fe_{12}S_{12}$) identifiziert werden, jedoch auch sehr wahrscheinlich ein Peak der Eisen-Phase, der die Vermutung einer zu hohen Fe-Konzentration bestätigen würde. Im Vergleich liefert also die amorphe co-gesputterte FeS_x -Schicht die besseren Leitfähigkeitseigenschaften im Hinblick auf die erwünschten Leitfähigkeitsanforderungen an eine thermochrome Schicht.

Bei den **an Luft getemperten FeS_x -Schichten** haben die REM-Aufnahmen gezeigt, dass die FeS_x -Schichten je nach Dauer und Höhe der Temperatureinwirkung unterschiedlich stark oxidieren. Das Wissen über die Temperaturstabilität spielt vor allem bei einem möglichen Einsatz als „Spacer-Material“ für das Lambda/4-Konzept eine entscheidende Rolle.

Die Oxidationsmechanismen von FeS im Temperaturbereich zwischen $375\text{ }^\circ\text{C}$ und $650\text{ }^\circ\text{C}$ wurden bereits von Coombs und Munir [95] im Jahre 1989 beschrieben. Sie konnten herausfinden, dass die Hauptbestandteile, die bei einer Oxidation von FeS entstehen, FeS_2 , Fe_3O_4 und Fe_2O_3 sind. Wieviel dabei von dem jeweiligen Reaktionsprodukt am Ende vorhanden ist, hängt stark von der Reaktionstemperatur und Dauer ab. Dabei läuft die Oxidation (bei einer Reaktionstemperatur von $375\text{ }^\circ\text{C}$) in zwei Stufen ab:



Sie konnten außerdem beobachten, dass sich bei geringen Temperaturen ($375\text{ }^\circ\text{C}$ und $425\text{ }^\circ\text{C}$) kleine Partikel aus Schwefel auf der Probenoberfläche bilden und verstärkt Risse auftauchen. Ein ähnliches Verhalten ist in der REM-Aufnahme aus Abbildung 6.28a zu beobachten, die von der $300\text{ }^\circ\text{C}$ getemperten Probe gemacht wurde. Die

Ausscheidungen auf der Probenoberfläche könnten dabei ebenfalls durch die Bildung von Schwefelpartikeln verursacht worden sein.

Coombs und Munir [95] konnten ebenfalls feststellen, dass Proben, die mehrere Stunden auf 587 °C und 650 °C erhitzt wurden, nur noch ausschließlich aus Fe_2O_3 bestehen. Mit Hilfe von REM-Aufnahmen konnten sie der Fe_2O_3 -Phase tafelige Strukturen zuordnen, die sich auf der Oberfläche gebildet haben. Eine derartige Kristallform konnte auch in Abbildung 6.28e und Abbildung 6.28f auf der Probenoberfläche der 500 °C getemperten Probe beobachtet werden. Somit könnte es sich hierbei ebenfalls um Fe_2O_3 handeln. Um welche Phase es sich bei der darunterliegenden Schicht handelt, konnte an dieser Stelle nicht geklärt werden.

Bei der 400 °C getemperten Probe aus Abbildung 6.28c und 6.28d, die eine leicht zweigeteilte Schichtstruktur aufweist, könnte es sich bei der unteren Schicht aller Voraussicht nach um noch nicht verbrauchtes FeS handeln, da dort keine Veränderungen in der Kristallstruktur vorliegen. Bei der oberen Schicht, die aus etwas größeren rundlichen Kristallen besteht, kann es sich daher wahrscheinlich nur um FeS_2 oder Fe_3O_4 handeln.

Insgesamt haben die Leitfähigkeitsmessungen der getemperten Schichten jedoch gezeigt, dass ein zusätzliches Tempern im Bandofen die Schichteigenschaften bezüglich der Leitfähigkeitsanforderungen an ein thermochromes Material nicht weiter verbessern. Im Hinblick auf einen möglichen Einsatz der amorphen FeS_x -Schichten als „Spacer-Material“ für das Lambda/4-Konzept verursacht ein kurzzeitiges Tempern im Bandofen bei 500 °C mit hohen Bandgeschwindigkeiten von 17.5 ipm und mehr keine drastischen Veränderungen der elektrischen Eigenschaften. Somit wären auch keine großen Auswirkungen auf die infrarot-optischen Eigenschaften zu erwarten.

6.7. Zusammenfassung

In diesem Kapitel der Arbeit wurde erstmals das Potential von unterschiedlich hergestellten FeS_x-Schichten im Bezug auf ihre Eignung als thermochrome Absorberschicht untersucht. Auf Basis der bisherigen Leitfähigkeitsmessungen und optischen Charakterisierungen neuer Materialien eignen sich die amorphen FeS_x-Schichten mit $x = 0.79 \pm 0.08$, die bei Raumtemperatur und höheren Sputterleistungen (500 W) hergestellt wurden, am ehesten für den Einsatz als thermochrome Solarabsorber. Die spez. Leitfähigkeit dieser Schichten liegt im Bereich von $\sigma(300 \text{ K}) = 26 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ und $\sigma(420 \text{ K}) = 80 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Damit liegt der Wert bei Raumtemperatur zwar etwa eine Größenordnung zu hoch, dennoch konnte eine erste Zyklenstabilitätsanalyse der spezifischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur ein reversibles Verhalten im Temperaturbereich von 0 °C bis 200 °C zeigen. Durch eine Langzeitstabilitätsanalyse konnte ebenfalls nachgewiesen werden, dass nach über einem Jahr Lagerung der Schicht in einer N₂-Atmosphäre die spezifische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur um etwa 25% ansteigt.

Eine zusätzliche Sulfurisierung verbessert zwar ab Ofentemperaturen $\geq 500 \text{ °C}$ die Leitfähigkeitseigenschaften bei Raumtemperatur, jedoch ändert sich die Leitfähigkeit im Temperaturbereich von 0 °C bis 200 °C kaum. Dennoch hat dieses Experiment gezeigt, dass mit diesen Schichten eine hohe Transparenz im Infrarotbereich erreicht werden kann und sie ein hohes Potential für den Einsatz als mögliches „Spacer-Material“ im Rahmen des Lambda/4-Konzeptes haben.

Eine zusätzliche Zugabe von Eisen durch einen Co-Sputterprozess sorgt bei amorphen Schichten lediglich für einen geringen Anstieg der Leitfähigkeit bei Raumtemperatur und bewirkt einen ähnlichen Effekt wie die Reduktion der Sputterleistung bei den normal gesputterten Schichten. Als ungünstig hat sich das Einstellen der Substrattemperatur auf 300 °C während der Beschichtung sowie eine nachträgliche Vakuumtemperung bei 550 °C herausgestellt.

Insgesamt führt ein Tempern der FeS_x-Schichten nicht zu einer Verbesserung der Leitfähigkeitseigenschaften. Im Hinblick auf den Einsatz als „Spacer-Schicht“ für das Lambda/4-Konzept in Verbindung mit der Oxidation von V auf der Schichtoberfläche kann festgestellt werden, dass eine kurze Temperzeit ($\geq 17.5 \text{ ipm}$) bei hoher Temperatur ($\leq 500 \text{ °C}$) im Bandofen nur sehr geringe Auswirkungen auf die Schichteigenschaften hat. Somit wäre eine Umsetzung des Lambda/4-Konzeptes mit FeS_x-Schichten prinzipiell denkbar.

Aufgrund ihrer hohen solaren Absorption, der besonderen elektrischen Leitfähigkeitseigenschaften, die für eine gute infrarot-optische Transmission sorgt, sowie der vergleichsweise einfachen Herstellung sollten sich die amorphen FeS_x -Schichten sehr gut als thermochrome Solarabsorber eignen. Auch wenn die reversible Änderung der spezifischen Leitfähigkeit dieser Schichten nicht ganz die angestrebten Zielbereiche der Leitfähigkeit aus Abbildung 2.5 in Abschnitt 2.3 erreichten, sollte sich über die Ausnutzung der Verschiebung der Schwarzkörperstrahlung (siehe Abschnitt 2.1) eine signifikante temperaturgesteuerte Zunahme der Emissivität von Wärmestrahlung realisieren lassen. Damit ließe sich im späteren Anwendungsfall eine deutliche Senkung der Stagnationstemperatur im Vergleich zu einem Standard-Solarkollektor erreichen.

7. Entwicklung von thermochromen FeS_x -basierten Solarabsorbern

Dieses Kapitel behandelt erstmals die Herstellung eines thermochromen Solarabsorbers auf der Basis von amorphen FeS_x -Schichten. Hierbei erstreckt sich die Absorberentwicklung von der optischen Simulation mittels der Software „WVASE“ über die Herstellung bis hin zur optischen Charakterisierung und Bewertung. Die Entwicklung bewegt sich dabei im Spannungsfeld zwischen maximaler Effizienz, die sich durch ein hohes solares Absorptionsvermögen und durch möglichst geringe Wärmestrahlungsverluste auszeichnet, und einem optimalen infrarot-optischen Wärmeabstrahlungsverhalten, welches zu einem Überhitzungsschutz eines Solarkollektors beiträgt.

7.1. Optimierung der Antireflexbeschichtung

Ein wesentlicher Parameter, der für die Beurteilung eines thermochromen bzw. eines hochselektiven Solarabsorbers eine wichtige Rolle spielt, ist der solare Absorptionsgrad α . Dieser wird vor allem durch das Absorptionsvermögen der verwendeten Absorberschicht, aber auch durch unerwünschte Reflexionsverluste, die beim Übergang zwischen zwei Medien mit unterschiedlichem Brechungsindex entstehen, stark beeinflusst. Zur Minimierung von Reflexionsverlusten werden dielektrische Antireflexbeschichtungen eingesetzt. Durch die richtige Wahl der Brechungsindizes n und der Schichtdicken d sind die Antireflexschichten in der Lage, die Reflektivität in bestimmten Wellenlängenbereichen deutlich zu reduzieren und können somit den solaren Absorptionsgrad α eines thermochromen Solarabsorbers erheblich steigern. Um dies im Rahmen dieser Arbeit zu realisieren, wurden verschiedene dielektrische Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindizes hergestellt. Hierbei wurde MgF_2 mit der Elektronenstrahl-Aufdampfanlage BAK 550 abgeschieden. Das Material Si_3N_x konnte über einen reaktiven Sputterprozess unter Verwendung eines

7. Entwicklung von thermochromen FeS_x-basierten Solarabsorbern

Si-Targets mit verschiedenen N₂-Gasflüssen an der Co-Sputteranlage hergestellt werden. Des Weiteren wurden SiO₂-Schichten über einen PECVD-Beschichtungsprozess mit dem Precursor HMDSO (Hexamethyldisiloxan) und dem Plasmagas O₂ produziert. Die einzelnen Prozessparameter der verschiedenen Beschichtungen sind in Tabelle 7.1 aufgelistet.

Beschichtungsparameter	Si ₃ N _x	Si ₃ N _x	MgF ₂	SiO ₂
Sputterleistung [W]	300 (RF)	300 (RF)	E-Beam	2000 (RF)
Prozessgasfluss [sccm]	50 (Ar)	50 (Ar)	-	35 (O ₂)
Reaktivgasfluss [sccm]	2 (N ₂)	4.9 (N ₂)	-	3.5 (HMDSO)
Prozessdruck [mbar]	$6.1 \cdot 10^{-3}$	$6.3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$6.1 \cdot 10^{-3}$
Drosselventilstellung [%]	10	10	-	50
Beschichtungsrate [nm/s]	0.066	0.066	1.19	0.604

Tab. 7.1.: Prozessparameter zur Herstellung der verschiedenen Antireflexbeschichtungen mit Hilfe der Co-Sputter- bzw. PECVD-Anlage der Firma Dreebit GmbH und der Elektronenstrahl-Aufdampfanlage BAK 550 der Firma Balzers. Alle Beschichtungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die dielektrischen Schichten wurden direkt nach der Herstellung optisch charakterisiert. Dazu gehören Ellipsometriemessungen der Schichten auf einseitig polierten Si-Substraten vom UV/Vis- bis zum IR-Spektralbereich, die mit dem M-2000 Ellipsometer und dem IR-VASE Ellipsometer durchgeführt wurden. Des Weiteren wurden IR-Transmissionsmessungen der Schichten auf beidseitig polierten Si-Substraten mit dem FTIR-Spektrometer Equinox 55 aufgenommen. Anhand der Ellipsometrie Analyse Software „WVASE“ konnte dann mit Hilfe aller optischen Messungen ein optisches Modell von jedem der genannten Materialien erstellt werden. Hieraus resultieren die optischen Konstanten der verschiedenen Schichten, die in Abbildung 7.1 und 7.2 dargestellt sind.

In Abbildung 7.1a ist der Brechungsindex n und in Abbildung 7.1b der Extinktionskoeffizient k der Si₃N_x-Schichten, die mit verschiedenen Reaktivgasflüssen (N₂) abgeschieden wurden, in Abhängigkeit der Wellenlänge zwischen 0.25 μm und 30 μm dargestellt. Es ist zu beobachten, dass allein durch die Änderung des Reaktivgasflusses von 2 sccm auf 4.9 sccm N₂ der Brechungsindex von $n(633 \text{ nm}) = 2.51$ auf $n(633 \text{ nm}) = 1.78$ eingestellt werden kann. Aus Abbildung 7.2a und 7.2b kann ein Brechungsindex für SiO₂ und MgF₂ von $n(633 \text{ nm}) = 1.46$ und $n(633 \text{ nm}) = 1.38$ festgestellt werden. Insgesamt lässt sich durch die Verwendung dieser drei Materialien ein großer Bereich von Brechungsindizes abdecken, sodass diese Schichten eine gute Grundlage für eine effektive Doppel- oder Dreifach-Antireflexbeschichtung bilden.

7.1. Optimierung der Antireflexbeschichtung

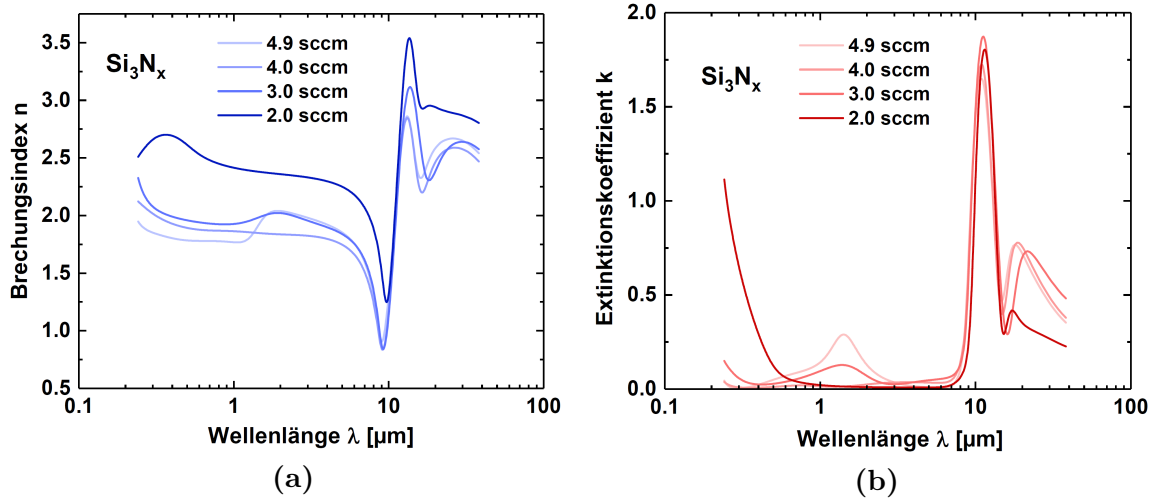


Abb. 7.1.: Optische Daten von Si_3N_x -Schichten, die mit verschiedenen Reaktivgasflüssen (N_2) hergestellt wurden. In (a) ist der Brechungsindex n und in (b) der Extinktionskoeffizient k dieser Schichten dargestellt.

Ein Vergleich vom Kurvenverlauf der Extinktionskoeffizienten k der drei Materialien im infraroten Spektralbereich zeigt, dass die SiO_2 -Schicht einen erhöhten Absorptionspeak bei 9.3 μm und einen schwächeren bei etwa 22 μm besitzt (siehe Abbildung 7.2a). Die Si_3N_x -Schichten weisen einen etwas breiteren, aber weniger intensiven Absorptionspeak bei etwa 11 μm auf (siehe Abbildung 7.1b). Bei der MgF_2 -Schicht ist erst bei einer höheren Wellenlänge von 22 μm ein Absorptionspeak zu finden.

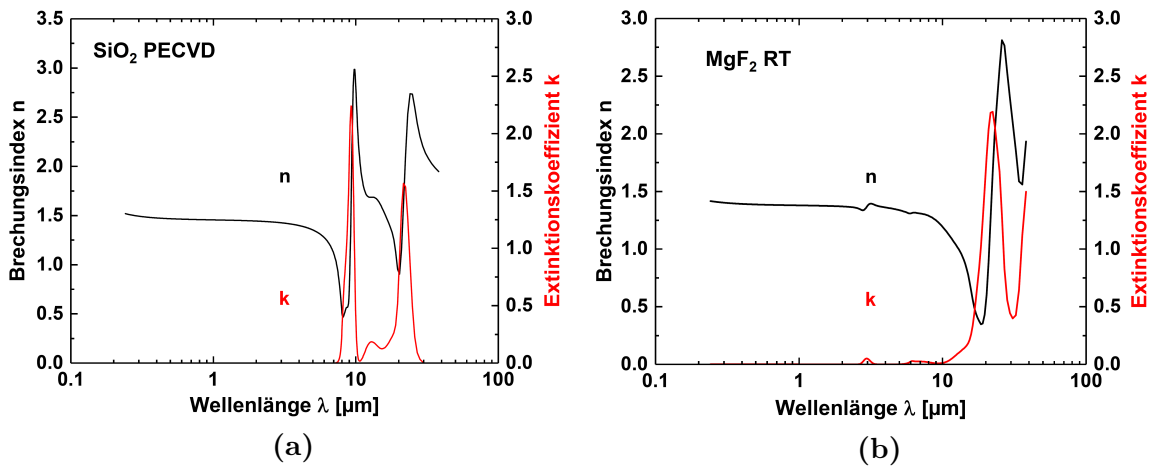


Abb. 7.2.: Brechungsindex n und Extinktionskoeffizient k von SiO_2 -Schichten (a) und MgF_2 -Schichten (b)

7. Entwicklung von thermochromen FeS_x -basierten Solarabsorbern

Hieraus geht hervor, dass eine SiO_2 -Antireflexbeschichtung ein etwas ungünstigeres IR-Absorptionsverhalten im Vergleich zu den anderen Materialien aufweist, da der Absorptionspeak im Bereich des Maximums der planckschen Strahlungsspektren zwischen $10\ \mu\text{m}$ und $6.5\ \mu\text{m}$ für Temperaturen zwischen $25\ ^\circ\text{C}$ und $200\ ^\circ\text{C}$ liegt und damit den Emissionsgrad einer späteren Absorberschicht negativ beeinflusst, insbesondere bei größeren Schichtdicken.

Nachdem alle optischen Daten der verschiedenen Beschichtungen, aus denen der spätere Solarabsorber hergestellt werden soll, ermittelt wurden, konnte die Optimierung der Schichtdicken durchgeführt werden, die zur optimalen solaren Absorption und thermischen Emission führen soll (vgl. Abbildung 2.3 in Abschnitt 2.1). Die Optimierung wurde dabei anhand von Reflexionssimulationen umgesetzt, die ebenfalls mit Hilfe der Ellipsometrie Analyse Software „WVASE“ durchgeführt werden konnten.

Ein Beispiel von einem Schichtaufbau eines FeS_x -basierten Solarabsorbers einschließlich Dreifach-Antireflexbeschichtung ist in Abbildung 7.3 dargestellt. Hierbei wurden die Antireflexschichten so angeordnet, dass der Brechungsindex der oberen Schicht möglichst klein ist und in den darunterliegenden Schichten jeweils immer etwas größer wird, sodass ein Gradient der Brechungsindizes ($n_1 > n_2 > n_3$) vorliegt. Diese Form der Anordnung sorgt für eine Minimierung des Reflexionsverhaltens im solaren Spektralbereich [17].

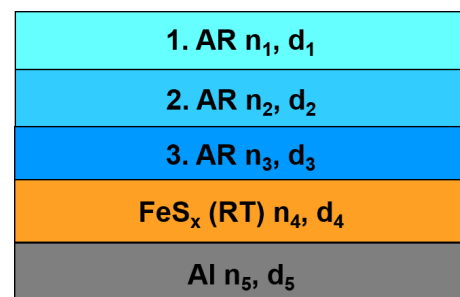


Abb. 7.3.: Schematischer Schichtaufbau mit einer Dreifach-Antireflexbeschichtung (AR).

7.2. Herstellung eines thermochromen FeS_x -Solarabsorbers

Vielversprechende Ergebnisse bezüglich thermochromer Materialeigenschaften konnten in Abschnitt 6.2 bei den direkt vom $\text{FeS}_{0.7}$ -Target gesputterten FeS_x -Schichten beobachtet werden. Diese Schichten zeigen ohne eine zusätzliche Temperaturbehandlung eine ausreichende Infrarot-Transparenz und eine sichtbar reversible temperaturabhängige Änderung der elektrischen Leitfähigkeit im Arbeitsbereich eines Solarkollektors zwischen $25\ ^\circ\text{C}$ und $200\ ^\circ\text{C}$.

7.2. Herstellung eines thermochromen FeS_x-Solarabsorbers

Im Folgenden soll nun das Potenzial der FeS_x-Schichten für den Einsatz als thermochrome Solarabsorber ermittelt werden. Um einen hohen solaren Absorptionsgrad α , einen möglichst niedrigen Emissionsgrad ε im kalten Zustand und einen größtmöglichen Anstieg des Emissionsgrades mit steigender Absorberrtemperatur zu bekommen, wurden Reflexionssimulationen durchgeführt. Mit Hilfe dieser Simulationen konnten vor der Beschichtung die idealen Dicken der einzelnen Schichten bestimmt werden.

Zur Herstellung der FeS_x-Absorber wurden einseitig polierte 2.5 x 2.5 cm² große Si-Substrate verwendet. Mit Hilfe der Co-Sputter-Anlage und der Elektronenstrahl-Aufdampfanlage BAK 550 wurden Si-Substrate bei Raumtemperatur auf der polierten Seite mit Al, FeS_x, zwei unterschiedlichen Si₃N_x und mit MgF₂ beschichtet. Die Funktion der Al-Schicht besteht darin, die Strahlung insbesondere im infraroten Spektralbereich zu reflektieren. Es wurden zwei verschiedene FeS_x-Absorber mit jeweils unterschiedlicher FeS_x-Schichtdicke hergestellt. Die Prozessparameter und Schichtdicken der einzelnen Beschichtungen sind in Tabelle 7.2 dargestellt.

Prozess FeS _x -Absorber	Al	FeS _x	Si ₃ N _x	Si ₃ N _x	MgF ₂
Schichtdicke (6007_4) [nm]	140 ± 4	260 ± 4	20 ± 2	64 ± 3	94 ± 3
Schichtdicke (6007_7) [nm]	190 (set)	361 ± 4	23 ± 2	60 ± 3	94 ± 3
Leistung [W]	500 (DC)	100/400 (DC)	300 (RF)	300 (RF)	E-Beam
Beschichtungsrate [nm/s]	0.27	0.06/0.22	0.066	0.066	1.19
Prozessdruck [mbar]	5.9 · 10 ⁻³	5.9 · 10 ⁻³	6.1 · 10 ⁻³	6.3 · 10 ⁻³	4 · 10 ⁻⁶
Prozessgasfluss [sccm]	50 (Ar)	50 (Ar)	50 (Ar)	50 (Ar)	-
Reaktivgasfluss [sccm]	-	-	2 (N ₂)	4.9 (N ₂)	-

Tab. 7.2.: Prozessparameter zur Herstellung von FeS_x-Absorbern mit Hilfe der Co-Sputter-Anlage und der Elektronenstrahl-Aufdampfanlage BAK 550. Alle Beschichtungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

In Abbildung 7.4a ist eine REM-Aufnahme vom Querbruch des FeS_x-Absorbers, der eine FeS_x-Schichtdicke von (260 ± 4) nm besitzt, dargestellt. Die Bestimmung der einzelnen Schichtdicken aus der REM-Aufnahme erfolgte manuell mit Hilfe des Bildverarbeitungsprogramm „ImageJ“. Die Abbildung 7.4b zeigt die ermittelten Schichtdicken in Kombination mit dem schematischen Schichtaufbau des FeS_x-Absorbers.

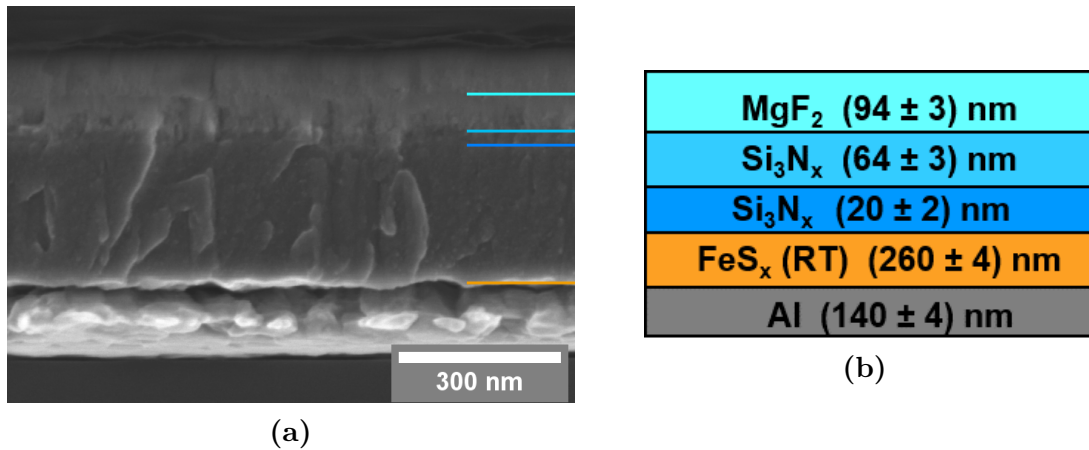


Abb. 7.4.: (a) REM-Aufnahme vom Querbruch des FeS_x -Absorbers (260 nm) inklusive Markierung der unteren Schichtgrenzen. (b) Schematischer Schichtaufbau des FeS_x -Absorbers inklusive gemessener Schichtdicken, die mit Hilfe des Bildverarbeitungsprogramm „ImageJ“ ermittelt wurden.

7.3. Optische Charakterisierung

Nach der Herstellung der FeS_x -Absorber wurden jeweils temperaturabhängige Reflexionsspektren unter Verwendung einer Integrationskugel und mit Hilfe der speziellen Heizzelle gemessen. Hierbei wurde für den solaren Spektralbereich zwischen 250 nm und 2500 nm das Spektrometer Cary 5000 verwendet. Für den infraroten Spektralbereich zwischen 2000 nm und 17000 nm konnte das FTIR-Spektrometer Equinox 55 benutzt werden.

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Messung der Reflexion des FeS_x -Absorbers (260 nm) in Abhängigkeit der Wellenlänge sind in Abbildung 7.5 dargestellt. Zusätzlich ist die simulierte Reflexion des FeS_x -Absorbers abgebildet, die mittels der Software WVASE bestimmt wurde (graue Kurve). Sie zeigt eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Reflexionsspektren. Außerdem wurde zur besseren Beurteilung der Reflexionsspektren das Sonnenspektrum AM 1.5 und die Schwarzkörperstrahlung für eine Temperatur von 300 K und 473 K mit in die Abbildung übernommen. Es ist zu erkennen, dass die Intensität der Reflexionskurve über einen weiten Bereich des Sonnenspektrums zwischen 392 nm und 1350 nm unterhalb von 3.2% bleibt. Dieser äußerst niedrige Intensitätsverlauf führt zu einem sehr hohen Absorptionsgrad von $\alpha(25^\circ\text{C}) = 96.6\%$ im kalten Zustand des Absorbers. Dieser Wert steigt leicht mit der Temperatur an und erreicht im heißen Zustand einen Wert von $\alpha(200^\circ\text{C}) = 97.0\%$. Der Absorptionsgrad der simulierten Reflexionskurve beträgt $\alpha(25^\circ\text{C}, \text{sim.}) = 96.7\%$ und liegt damit im Bereich der gemessenen Werte.

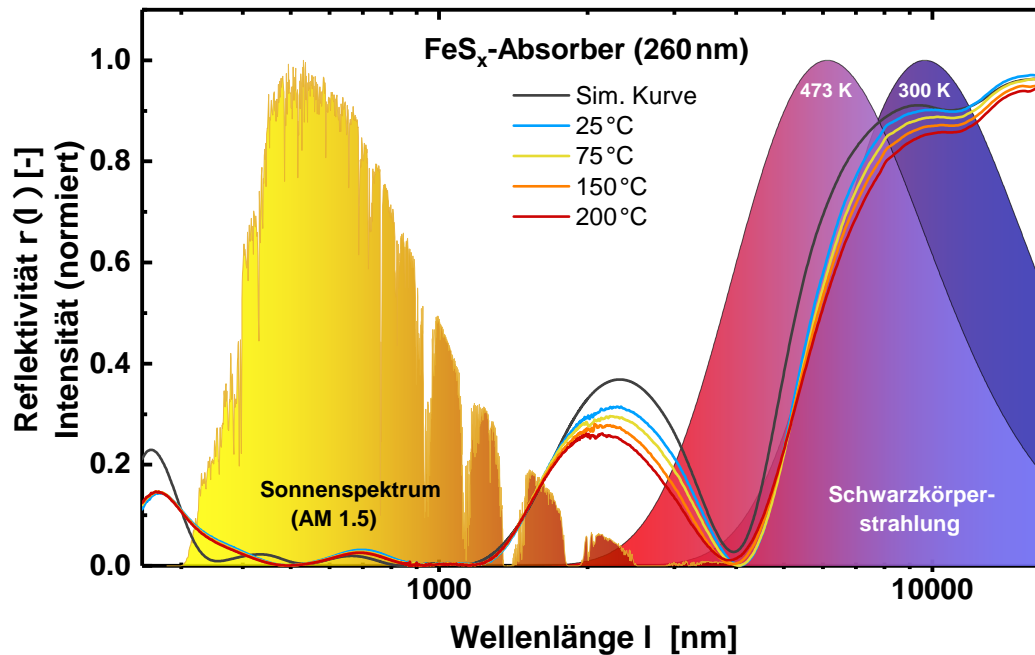


Abb. 7.5.: Temperaturabhängige Reflexionsspektren des FeS_x -Absorbers (260 nm) in Abhängigkeit der Wellenlänge inklusive simulierter Reflexionskurve. Im kalten Zustand liegt das Infrarot-Minimum der Reflexionskurve bei $4\ \mu\text{m}$ am Rand der Schwarzkörperstrahlung für 300 K. Im heißen Zustand liegt das Minimum deutlich innerhalb der Schwarzkörperstrahlung für 473 K.

Die temperaturabhängige Reduktion der Reflexion im infraroten Spektralbereich bei $8\ \mu\text{m}$ beträgt etwa 7% absolut und ist auf die reversible Änderung der spezifischen Leitfähigkeit der FeS_x -Schicht zurückzuführen (vgl. Abbildung 6.11a). Dieser thermochrome Effekt des FeS_x -Absorbers allein würde jedoch keine sehr große Änderung der Emissivität mit steigender Absorbtemperatur verursachen. Vielmehr spielt hierbei die Platzierung des Reflexionsminimums, in diesem Fall bei etwa $4\ \mu\text{m}$, eine große Rolle. In Abbildung 7.5 ist zu erkennen, dass das Minimum der Reflexionskurve des FeS_x -Absorbers leicht außerhalb an der Flanke der Schwarzkörperstrahlung für 300 K (kalter Zustand) liegt und somit noch eine niedrige Emissivität von $\varepsilon(25\ ^\circ\text{C}) = 10.1\%$ erreicht. Steigt nun die Absorbtemperatur an, so verschiebt sich das Maximum der Schwarzkörperstrahlung zu kleineren Wellenlängen und gelangt mit steigender Temperatur immer näher zum Minimum der Reflexionskurve. Dieses Verhalten der Schwarzkörperstrahlung wird durch das sogenannte Wiensche Verschiebungsgesetz ($\lambda_{\text{max}}T = \text{konstant}$) beschrieben, wobei die Konstante einen Wert von $28.98 \cdot 10^{-4}\ \text{m}\cdot\text{K}$ [17] besitzt. Aufgrund dieser Temperaturabhängigkeit der Schwarzkörperstrahlung und der Platzierung des infraroten Reflexions-

7. Entwicklung von thermochromen FeS_x -basierten Solarabsorbern

minimums bei $4\ \mu\text{m}$ erreicht der FeS_x -Absorber ($260\ \text{nm}$) in Kombination mit dem thermochromen Verhalten im heißen Zustand eine Emissivität $\varepsilon(200\ ^\circ\text{C}) = 31.7\%$. Die Emissivität der simulierten Kurve von $\varepsilon(25\ ^\circ\text{C}, \text{sim.}) = 10.7\%$ liegt mit einer prozentualen Abweichung von 6% dicht am gemessenen Wert von $\varepsilon(25\ ^\circ\text{C}) = 10.1\%$ (siehe auch Abbildung 7.7).

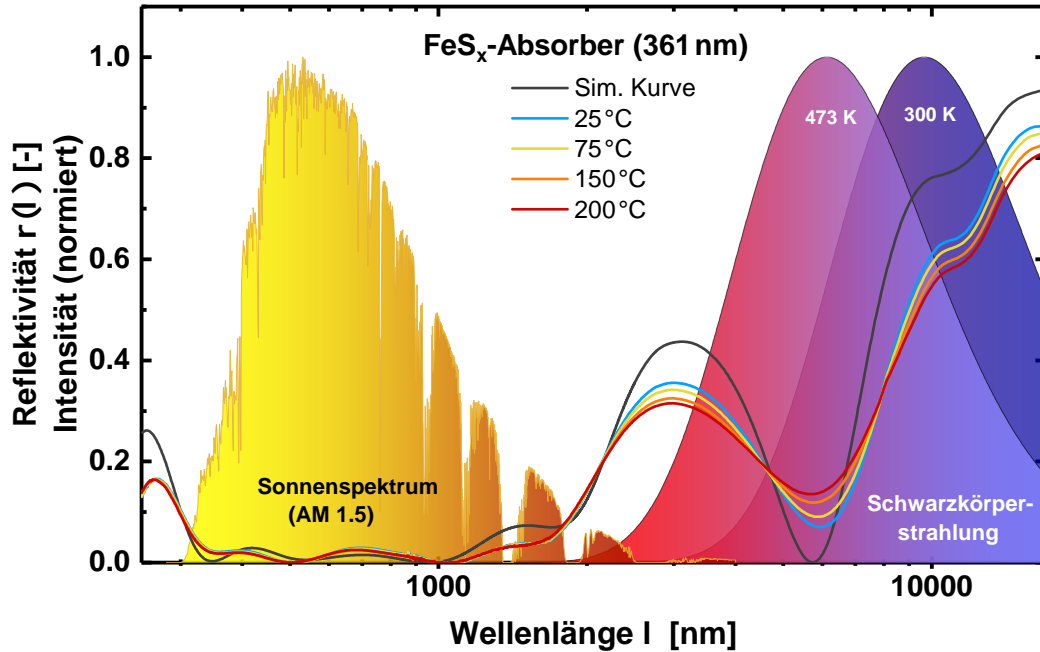


Abb. 7.6.: Temperaturabhängige Reflexionsspektren des FeS_x -Absorbers ($361\ \text{nm}$) in Abhängigkeit der Wellenlänge inklusive simulierter Reflexion. Im kalten Zustand liegt das Infrarot-Minimum der Reflexionskurve bei $5.9\ \mu\text{m}$ bereits etwas innerhalb der Schwarzkörperstrahlung für $300\ \text{K}$. Im heißen Zustand liegt das Minimum im Bereich des Maximums der Schwarzkörperstrahlung für $473\ \text{K}$.

Um die maximale Absorbertemperatur eines potentiellen thermochromen FeS_x -Solar Kollektors weiter zu minimieren, ist es nötig, die Abstrahlung der thermischen Wärmestrahlung noch weiter zu erhöhen. Hierzu wurde ein FeS_x -Absorber entwickelt, der eine etwas größere Schichtdicke von $(361 \pm 4)\ \text{nm}$ besitzt. Dies führt dazu, dass das Minimum der Reflexionskurve im infraroten Spektralbereich bei etwa $5.9\ \mu\text{m}$ liegt. Diese Position des Minimums sorgt bereits im kalten Zustand für eine deutliche Überschneidung der Reflexionskurve mit der Schwarzkörperstrahlung für $300\ \text{K}$ (siehe Abbildung 7.6), sodass eine etwas höhere Emissivität von $\varepsilon(25\ ^\circ\text{C}) = 33.1\%$ erreicht wird. Steigt nun die Absorbertemperatur auf $200\ ^\circ\text{C}$, so ist auch hier eine Intensitätsabnahme der Reflexion bei $13\ \mu\text{m}$ von etwa 7% absolut aufgrund des thermochromen Effektes der FeS_x -Schicht zu beobachten. Des Weiteren verschiebt sich

im heißen Zustand das Maximum der Schwarzkörperstrahlung für 473 K zu einer Wellenlänge von 6.1 μm und liegt damit im Bereich des Minimums der Reflexionskurve. Insgesamt steigt so die Emissivität des FeS_x -Absorbers auf $\varepsilon(200\text{ }^\circ\text{C}) = 55.7\%$ an (siehe auch Abbildung 7.7).

Im solaren Spektralbereich zwischen 250 nm und 2500 nm zeigt der FeS_x -Absorber (361 nm) insgesamt eine sehr niedrige Reflektivität. Über einen großen Wellenlängenbereich von 338 nm bis 1336 nm bleibt die Intensität der Reflektivität sogar unterhalb von etwa 2.9%. Der gemessene Absorptionsgrad erreicht daher im kalten Zustand einen sehr hohen Wert von $\alpha(25\text{ }^\circ\text{C}) = 97.7\%$, der im heißen Zustand noch geringfügig auf $\alpha(200\text{ }^\circ\text{C}) = 97.8\%$ ansteigt. Beim Vergleich der bei 25 $^\circ\text{C}$ gemessenen Reflexionskurven mit der simulierten Reflexion (graue Kurve) fällt auf, dass beide Kurvenverläufe im solaren Spektralbereich eine gute Übereinstimmung mit $\alpha(25\text{ }^\circ\text{C}, \text{sim.}) = 97.5\%$ zeigen. Im infraroten Spektralbereich jedoch liegt die simulierte Kurve überwiegend oberhalb der gemessenen. Daher ist auch die dazugehörige Emissivität mit $\varepsilon(25\text{ }^\circ\text{C}, \text{sim.}) = 23\%$ deutlich niedriger als die gemessene mit $\varepsilon(25\text{ }^\circ\text{C}) = 33.1\%$. Die prozentuale Abweichung liegt hier bei 30.5%.

Die Reflexionskurven, die mit der Temperatur auf- und abwärts gemessen wurden, sind für beide Proben in Abbildung A.1a und A.1b im Anhang dargestellt. Wie zu erwarten, zeigen beide Absorber eine reversible Änderung der Reflexion im infraroten Spektralbereich.

In Abbildung 7.7 ist der temperaturabhängige Verlauf der Emissivität ε der beiden unterschiedlich dicken FeS_x -Absorber inklusive linearer Regression dargestellt (Fitparameter siehe Tabelle 8.1 in Kapitel 8). Dabei zeigt die blaue Kurve den Verlauf des FeS_x -Absorbers, der eine etwas größere FeS_x -Schichtdicke von (361 ± 4) nm hat. Bei diesem Absorber steigt die Emissivität linear von $\varepsilon(25\text{ }^\circ\text{C}) = 33.1\%$ auf $\varepsilon(200\text{ }^\circ\text{C}) = 55.7\%$ und erreicht damit eine Änderung von $\Delta\varepsilon = 22.6\%$.

Ein ähnlicher Emissivitätsverlauf ist beim FeS_x -Absorber zu beobachten, der eine etwas kleinere FeS_x -Schichtdicke von (260 ± 4) nm besitzt (grüner Kurvenverlauf). Hier ist ebenfalls ein annähernd linearer Anstieg der Emissivität von $\varepsilon(25\text{ }^\circ\text{C}) = 10.1\%$ auf $\varepsilon(200\text{ }^\circ\text{C}) = 31.7\%$ zu erkennen. Damit erreicht dieser Absorber eine Änderung von $\Delta\varepsilon = 21.6\%$. Sehr wichtige Messpunkte sind dabei die schwarzen bzw. rosafarbenen offenen Kreispunkte. Diese Messergebnisse stammen jeweils aus temperaturabwärts gemessenen Daten und stimmen sehr gut mit den Messpunkten aus der Temperaturaufwärts-Messung überein. Somit konnte hierdurch auch eine reversible optische Änderung der Emissivität beobachtet werden.

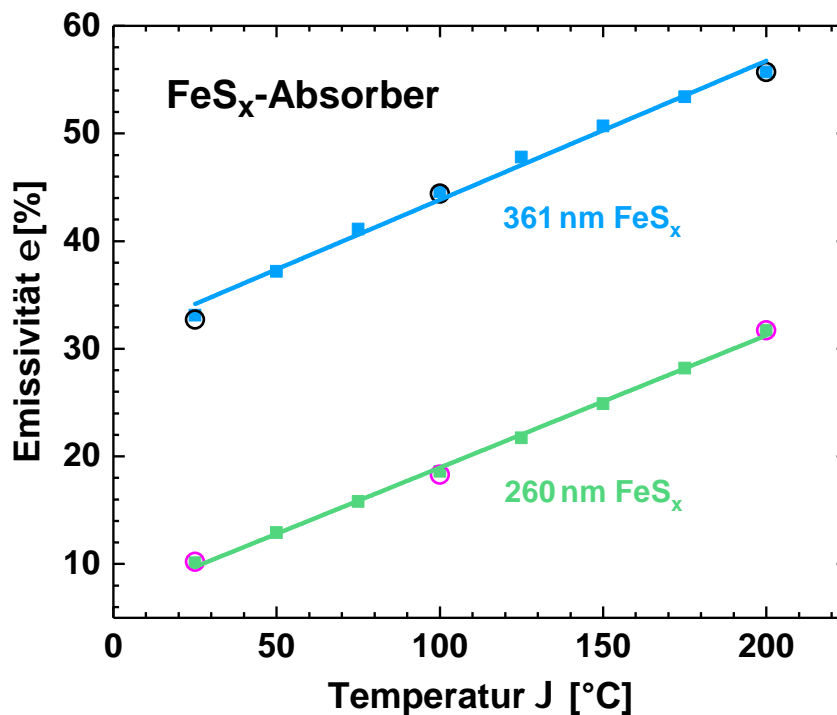


Abb. 7.7.: Temperaturabhängiger Verlauf der Emissivität ε inklusive linearer Regression von zwei unterschiedlich dicken FeS_x -Absorbern. Die blaue Kurve zeigt den Verlauf des Absorbers, der eine (361 ± 4) nm dicke FeS_x -Schicht besitzt. Die Kurve des Absorbers mit der (260 ± 4) nm dicken FeS_x -Schicht ist dabei in Grün dargestellt. Die offenen Kreispunkte zeigen jeweils die Ergebnisse der temperaturabwärts gemessenen Daten.

7.4. Diskussion: FeS_x als thermochromer Solarabsorber

Es ist gelungen, ein System von Antireflexbeschichtungen zu entwickeln, das aus Magnesiumfluorid und zwei verschiedenen Siliziumnitriden mit unterschiedlicher Zusammensetzung besteht. Diese Beschichtungen besitzen eine große Bandbreite verschiedener Brechungsindizes. In Gradientenform mit $n(633 \text{ nm}) = 2.51 > 1.78 > 1.38$ angeordnet bilden sie eine wirkungsvolle Antireflexbeschichtung für einen FeS_x -Absorber. Aufgrund der erhöhten Absorption bei etwa $10 \mu\text{m}$ wurde auf den Einsatz von SiO_2 verzichtet. Zwar hat Si_3N_x ebenfalls eine Absorption bei ca. $11 \mu\text{m}$, diese ist jedoch nicht ganz so ausgeprägt wie beim SiO_2 und hinterlässt lediglich eine kleine „Delle“ im Reflexionsspektrum des FeS_x -Absorbers. Sicherlich würde diese

Antireflexbeschichtung ebenfalls den Absorptionsgrad der Lambda/4-Absorber aus Abschnitt 4.3 weiter verbessern können.

Die Simulationen mit Hilfe der Software „WVASE“ hat sich als ein wirkungsvolles Instrument zur Optimierung der Reflexionskurve erwiesen, sodass die Anzahl von Experimenten zur Findung der idealen Schichtdicken des Absorbers deutlich reduziert werden konnte. Beim Vergleich von simulierter zu experimentell gemessener Reflexionskurve konnte im solaren Spektralbereich eine gute Übereinstimmung festgestellt werden, die lediglich im kurzwelligen Spektralbereich ($< 400 \text{ nm}$) mit einer maximalen Standardabweichung von 7% zu den gemessenen Daten abweicht. Im infraroten Spektralbereich zeigt die Simulationskurve des FeS_x -Absorbers mit der dünneren FeS_x -Schicht (260 nm) einen sehr ähnlichen Verlauf mit der experimentell gemessenen Kurve. Im gesamten Spektralbereich zeigen die simulierten Daten eine mittlere Standardabweichung von 2.1% zu den gemessenen Daten. Beim FeS_x -Absorber mit der dickeren FeS_x -Schicht (361 nm) sind im infraroten Spektralbereich größere Abweichungen mit einer maximalen Standardabweichung von 15% festzustellen. Die mittlere Standardabweichung im gesamten Spektralbereich beträgt hier 2.5%. Vermutlich ist die optisch modellierte Infrarot-Absorption des FeS_x -Schichtmodells etwas zu gering ausgefallen.

Da, wie bereits in Abschnitt 5.4 beschrieben, die Leitfähigkeit der amorphen FeS_x -Schichten bei Raumtemperatur mit $\sigma(300 \text{ K}) = 26 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (bei 500 W) etwas zu hoch ist, würde sich ein optisches Schaltverhalten der Reflektivität bei $\lambda = 7 \text{ } \mu\text{m}$, wie es durch die theoretischen Berechnung von Pazidis [12] in Abbildung 2.4 beschrieben wurde (siehe Abschnitt 2.3), nicht umsetzen lassen. Daher wurde die Schichtdicke der FeS_x -Schicht so gewählt, dass sich das Minimum an der Flanke der Schwarzkörperstrahlung (für 300 K) befindet. Wie die temperaturabhängigen Reflexionsmessungen gezeigt haben, entscheidet die Position des Minimums im infraroten Spektralbereich über die Höhe der Emissivität und ist ein Kompromiss zwischen hoher Effizienz bei Raumtemperatur und möglichst hoher Wärmeabstrahlung im heißen Zustand ($\sim 150 \text{ } ^\circ\text{C}$), die vor allem durch die Verschiebung der Schwarzkörperstrahlung mit steigender Temperatur gesteuert wird. Die Intensitätsabnahme der Reflexion bei $13 \text{ } \mu\text{m}$ von etwa 7% absolut ist auf die reversible Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit des FeS_x auf etwa $\sigma(500 \text{ K}) = 180 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ zurückzuführen (siehe Abbildung 6.11a in Abschnitt 6.2.3). Beide Effekte zusammen erzeugen eine reversible Änderung der Emissivität, sodass dieser FeS_x -Solarabsorber als thermochrom bezeichnet werden kann.

7. Entwicklung von thermochromen FeS_x -basierten Solarabsorbern

Für einen Literaturvergleich der optischen „Performance“ des FeS_x -Absorbers mit einer Absorption von $\alpha(25\text{ °C}) = 97.7\%$ und einer Emissivität von $\varepsilon(25\text{ °C}) = 33.1\%$, die sich mit einem $\Delta\varepsilon = 22.6\%$ auf $\varepsilon(200\text{ °C}) = 55.7\%$ erhöht, wurde ein Solarkollektor der Firma Alanod GmbH & Co. KG hinzugezogen, der unter dem Produktnamen „Mirotherm Control“ vertrieben wird und erst seit kurzem (Mitte 2019) auf dem Markt verfügbar ist [96]. Dieses Produkt basiert auf CrO_xN_y -Absorberschichtungen in Verbindung mit einer dünnen Metallzwischenschicht. Dieser erreicht ausschließlich über die Verschiebung der Schwarzkörperstrahlung eine Änderung der Emissivität von $\varepsilon(30\text{ °C}) = 23\%$ auf $\varepsilon(200\text{ °C}) = 38.5\%$ mit einem $\Delta\varepsilon = 15.5\%$. Die solare Absorption α liegt in einem Bereich zwischen 93.6% und 94.7% und ist damit ebenfalls niedriger als der hier entwickelte FeS_x -Absorber.

Eine zentrale Frage ist, inwiefern der Wärmeverlust durch eine erhöhte Emissivität bei niedrigen Absorbertemperaturen durch ein überdurchschnittliches solares Absorptionsvermögen ausgeglichen werden kann. Eine Antwort auf diese Frage kann eine Berechnung des Kollektorwirkungsgrades durch Solarkollektormodellierungen liefern und ist in Kapitel 8 als Vergleich zu einem Standard-Solarkollektor aufgeführt. Zur Einordnung der eigenen Ergebnisse zeigt ein Übersichtsartikel von Kennedy [2], in dem eine umfassende Übersicht der optischen Daten verschiedener selektiver Absorberschichten zu finden ist (Stand 2002), dass der Absorptionsgrad des hier entwickelten FeS_x -Absorbers von annähernd 98% mit zu den höchsten Werten eines Solarabsorbers mit planarer und glatter Oberflächenstruktur gehört.

Beim Vergleich der hier erzielten Änderung der Emissivität des FeS_x -Absorbers (361 nm) von $\Delta\varepsilon = 22.6\%$ mit dem des $\text{Lambda}/4$ -Absorbers von $\Delta\varepsilon = 43.9\%$ (vgl. Tabelle 4.2 in Abschnitt 4.3) wird der Vorteil der Emissivitätsschaltung durch das $\text{Lambda}/4$ -Konzept mit einer dünnen VO_x -Schicht deutlich. Jedoch hat dieses Konzept auch deutliche Nachteile, da das solare Absorptionsvermögen der bisher verwendeten Spacer-Materialien deutlich zu niedrig ist. Daher würde es Sinn ergeben, eine Kombination aus beiden Konzepten zu wählen. Beispielsweise würde eine zusätzliche dünne VO_x -Schicht auf der FeS_x -Absorberschicht zu einer höheren Emissivitätsänderung führen und gleichzeitig die solare Absorption auf dem hohen Niveau halten. Alternativ wäre auch eine dünne FeS_x -Schicht als funktionelle Schicht auf einem $\text{Lambda}/4$ -Absorber denkbar.

Aus wirtschaftlicher Sicht sei noch positiv zu erwähnen, dass der Produktionsprozess zur Herstellung eines FeS_x -Absorbers komplett bei Raumtemperatur abläuft und eine Inline-Abscheidung der Einzelschichten von Rolle zu Rolle ohne zusätzliche

Heizbereiche stattfinden könnte. Auch die Kosten und Verfügbarkeit der Rohstoffe sind vergleichsweise günstig.

Weiterer Forschungsbedarf besteht darin, noch ausstehende Feuchtetests in einer Klimakammer durchzuführen.

7.5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, die optischen Daten von verschiedenen dielektrischen Antireflexionsbeschichtungen durch Erstellung eines optischen Modells mit Hilfe der Ellipsometriesoftware WVASE zu bestimmen. Auf Grundlage dieser Modelle konnten erstmals optische Reflexionssimulationen zur Optimierung eines FeS_x -Absorberaufbaus durchgeführt werden, sodass auf eine aufwendige experimentelle Bestimmung der idealen Schichtdicken verzichtet werden konnte. Als Ergebnis konnten zwei FeS_x -Absorber mit unterschiedlich dicken FeS_x -Schichten (260 nm und 361 nm) hergestellt werden, die durch die Anordnung der Brechungsindizes der Antireflexionsbeschichtungen im Gradientencharakter sehr hohe solare Absorptionsgrade von $\alpha(25^\circ\text{C}) = 96.7\%$ bzw. $\alpha(25^\circ\text{C}) = 97.7\%$ erreichen. Es konnte insgesamt eine gute Übereinstimmung von simulierten und gemessenen Reflexionskurven mit einer geringen mittleren Standardabweichung von 2.1% bzw. 2.5% festgestellt werden.

Ein thermochromes Verhalten in Form einer Änderung der Reflexion um 7% absolut konnte im infraroten Wellenlängenbereich bei etwa 13 μm beobachtet werden und wird durch die reversible Änderung der spezifischen Leitfähigkeit der FeS_x -Schicht hervorgerufen. Um die Emissivität der Proben im heißen Zustand möglichst stark zu erhöhen, wurde zusätzlich die Reflexionskurve der Absorber so angepasst, dass es zu einer Überlagerung des Reflektivitätsminimums bei etwa 4 μm bzw. 6 μm mit der Schwarzkörperstrahlung kommt, die sich mit steigender Temperatur zu kleineren Wellenlängen verschiebt (Wiensches Verschiebungsgesetz). Beide Effekte zusammen (Änderung der Reflexion und Ausnutzung der Verschiebung der Schwarzkörperstrahlung) erzeugen eine reversible Änderung der Emissivität von $\varepsilon(25^\circ\text{C}) = 10.1\%$ auf $\varepsilon(200^\circ\text{C}) = 31.7\%$ (Absorber mit 260 nm FeS_x) bzw. von $\varepsilon(25^\circ\text{C}) = 33.1\%$ auf $\varepsilon(200^\circ\text{C}) = 55.7\%$ (Absorber mit 361 nm FeS_x). Die Platzierung des Reflexionsminimums im infraroten Spektralbereich entscheidet also über die Höhe der Emissivität und bewegt sich im Spannungsfeld zwischen maximaler Absorbereffizienz und einer möglichst niedrigen Stagnationstemperatur in der späteren Anwendung im Solar Kollektor.

8. Kollektormodellierungen und solarthermische Systemsimulationen

Dieses Kapitel behandelt die Bewertung der neu entwickelten FeS_x -Absorber für den Einsatz als thermochrome Solarkollektoren. Dies beinhaltet eine Effizienzuntersuchung über Kollektor-Wirkungsgradkennlinien, die mit Hilfe eines eindimensionalen optisch-thermischen Kollektormodells modelliert werden. Über Kollektorstufigenparameter können dann solarthermische Systemsimulationen von Gebäuden mit der Software TRNSYS durchgeführt werden, um die Leistungsfähigkeit eines solarthermischen Kollektorfeldes in einem Heizungssystem mit Trinkwarmwasserbereitung ermitteln zu können. Zur Beurteilung des Stagnationsverhaltens wird ein Einfamilienhaus mit solarer Raumheizungsunterstützung und Trinkwarmwasserbereitung simuliert. Zur besseren Bewertung werden die Modellierungen und Systemsimulationen vergleichend zu einem Standard-Kollektor durchgeführt.

Im letzten Abschnitt wird zusätzlich ein Vergleich zu einem industriell hergestellten thermochromen VO_x -Absorber bzw. -Kollektor durchgeführt, der die Messung temperaturabhängiger Reflexionsspektren, das optische Absorptions- und Emissionsvermögen der Absorberschicht sowie Kollektormodellierungen und solarthermische Systemsimulationen beinhaltet.

8.1. Kollektormodellierungen

Zur Beurteilung der modellierten Kollektor-Wirkungsgradkennlinien der neu entwickelten FeS_x -Absorber wird zunächst der Fokus auf den Vergleich mit einem herkömmlichen selektiven Standardabsorber gelegt. Hierzu wurden mit Hilfe eines eindimensionalen optischen Kollektormodells (ausführlich beschrieben in [50] und [5]) die Kollektor-Wirkungsgradparameter (η_0 , a_1 und a_2) der FeS_x -Absorber berechnet.

8. Kollektormodellierungen und solarthermische Systemsimulationen

Anhand dieser Parameter ist es möglich, die Kollektorwirkungsgradkennlinie η zu bestimmen [50]:

$$\eta = \eta_0 - a_1 \cdot \frac{(T_m - T_a)}{E_G} - a_2 \cdot \frac{(T_m - T_a)^2}{E_G}. \quad (8.1)$$

Hierbei ist $E_G = 1000 \text{ W/m}^2$ die solare Einstrahlung und $T_a = 293 \text{ K}$ die Außentemperatur. Beide Eingangsgrößen sind nach DIN EN ISO 9806:2018-4 die Standard-Referenzbedingungen. Die Variable T_m beschreibt die mittlere Fluidtemperatur des Kollektors. In Tabelle 8.1 sind die optischen Parameter α und \mathcal{E} der verschiedenen Absorber, die für die Kollektormodellierungen verwendet wurden, dargestellt.

Absorber	α [%]	\mathcal{E} [%] (mit ϑ [°C])	η_0 [-]	a_1 [$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$]	a_2 [$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-2}$]
Standard	95	5	0.792	4.709	0.007
FeS _x (260 nm)	96.8	$\mathcal{E}(\vartheta) = 0.123 \cdot \vartheta + 6.66$	0.802	4.887	0.014
FeS _x (361 nm)	97.8	$\mathcal{E}(\vartheta) = 0.129 \cdot \vartheta + 30.92$	0.798	5.569	0.016

Tab. 8.1.: Absorptionsgrad α und Emissionsgrad $\mathcal{E}(\vartheta)$ eines selektiven Standardabsorbers und zweier FeS_x-Absorber, mit Hilfe derer die Kollektor-Wirkungsgradparameter η_0 , a_1 und a_2 über das eindimensionale stationäre Kollektormodell berechnet wurden.

Wegen der schwachen Temperaturabhängigkeit wurde als solarer Absorptionsgrad α des jeweiligen FeS_x-Absorbers lediglich der Mittelwert aller zwischen 25 °C und 200 °C gemessenen solaren Absorptionsgrade verwendet. Der temperaturabhängige Verlauf des Emissionsgrades $\mathcal{E}(T)$ wird dagegen durch die jeweilige Gerade der linearen Regression beschrieben, die in Abbildung 7.7 bestimmt wurde. Die Tabelle 8.1 beinhaltet ebenfalls die mit Hilfe der Kollektormodellierung ermittelten Kollektor-Wirkungsgradparameter η_0 , a_1 und a_2 . Es ist zu beobachten, dass der Konversionsfaktor η_0 des Kollektors (bei $T_m - T_a = 0$) für die FeS_x-Absorber aufgrund der höheren solaren Absorption um bis zu einem Prozentpunkt höher liegt als beim Standardabsorber. Beim Vergleich der linearen Wärmeverlustkoeffizienten a_1 ist der Wert des FeS_x-Absorbers (361 nm) aufgrund der höheren Emissivität deutlich größer als beim Standardabsorber. Durch den Vergleich von modellierten mit experimentell gemessenen Daten konnten Müller et al. [50] bei diesem Kollektormodell einen maximalen „Root Mean Square Error“ (dt.: Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme) von $\pm 1.1\%$ bei Standard-Absorbern und Absorbern mit temperaturabhängigem Emissionsgrad feststellen.

In Abbildung 8.1 sind die Kollektor-Wirkungsgradkennlinien der drei verschiedenen Absorber dargestellt, die mittels Gleichung 8.1 und der Kollektor-Wirkungsgradparameter aus Tabelle 8.1 berechnet wurden. Beim Vergleich der Kollektor-Wirkungs-

gradkennlinien des FeS_x -Absorbers (260 nm) mit dem des Standardabsorbers ist zu erkennen, dass im typischen Arbeitsbereich ($0 \text{ K} < T_m - T_a < 60 \text{ K}$) eines Solarkollektors nur geringe Unterschiede mit einer mittleren Standardabweichung von 0.7% zu sehen sind und somit eine ähnliche Leistungsfähigkeit im Betrieb zu erwarten ist. Beim Vergleich mit dem FeS_x -Absorbers (361 nm) sinkt der Wirkungsgrad aufgrund der höheren Emissivität bereits ab ca. $T_m - T_a > 20 \text{ K}$.

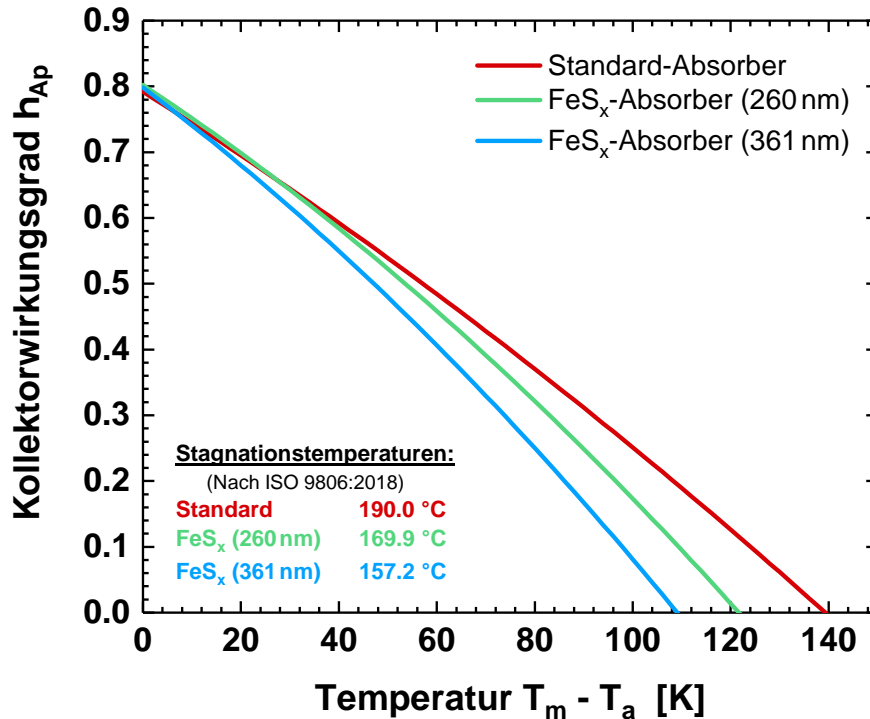


Abb. 8.1.: Vergleich der simulierten Kollektorstufenkennlinien eines hochselektiven Standard-Flachkollektors mit zwei unterschiedlichen thermochromen Flachkollektoren auf FeS_x -Basis.

Die Abbildung 8.1 enthält zusätzlich die modellierten Stagnationstemperaturen nach DIN EN ISO 9806:2018-4. Diese Norm schreibt zur Bestimmung der Stagnationstemperatur eine Außentemperatur von $T_a = 30 \text{ °C}$, eine solare Einstrahlung von $E_G = 1000 \text{ W/m}^2$ und eine Windgeschwindigkeit von $v_{\text{Wind}} = 0 \text{ ms}^{-1}$ vor. Die Stagnationstemperatur gibt dabei die maximale Temperatur des Absorberblechs an. Bei Kollektorleistungsmessungen innerhalb eines Sonnensimulators kann die Stagnationstemperatur messtechnisch mittig auf ca. 2/3 der Kollektorhöhe erfasst werden. Während der Standardabsorber eine Stagnationstemperatur von 190.0 °C erreicht, heizen sich der FeS_x -Absorber (260 nm) nur bis 169.9 °C und der FeS_x -Absorber (361 nm) nur bis 157.2 °C auf. Deren Stagnationstemperatur liegt somit 20.1 °C bzw. 32.8 °C unter der des Standardabsorbers.

8.2. Solarthermische Systemsimulationen

Um die reduzierte Leistungsfähigkeit der thermochromen Absorber gegenüber einem Standardabsorber besser bewerten zu können, wurden solarthermische Systemsimulationen mit Hilfe der Systemsimulationssoftware TRNSYS durchgeführt (detailliert beschrieben in [50]). Hierbei wurde ein solar unterstütztes, häusliches Trinkwarmwassersystem simuliert, das die Voraussetzungen der Norm EN 12977-2 erfüllt. Für die Simulation wurden zwei Flachkollektoren verwendet, die in südlicher Ausrichtung unter einem Winkel von 45° montiert sind und eine Gesamtkollektorfläche von $A_G = 5.02 \text{ m}^2$ besitzen. Die verwendeten optischen Daten der jeweiligen Absorberschicht sind dabei in Tabelle 8.1 zu finden. Des Weiteren wurde ein Warmwasserspeicher mit einem Volumen von $V_S = 300 \text{ L}$ eingesetzt und die Variation des täglichen Warmwasserzapfvolumens betrug 50, 100 und 200 L, um ein möglichst breites Nutzerverhalten abbilden zu können. Außerdem wurden die Wetterdaten des Referenzstandortes Würzburg verwendet. Das Ergebnis dieser Simulation ist in Abbildung 8.2 dargestellt.

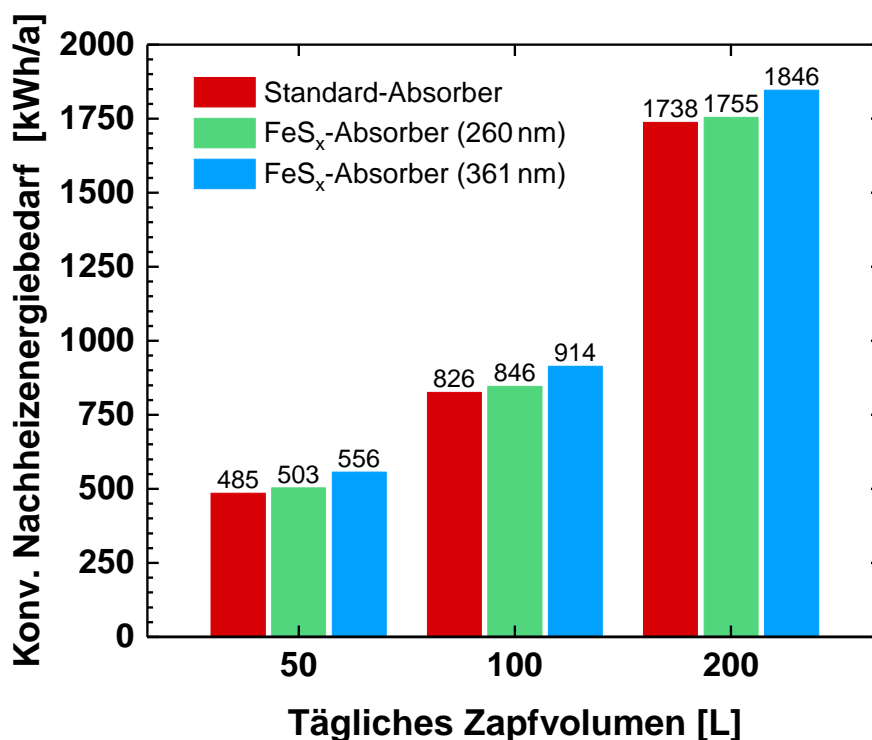


Abb. 8.2.: Vergleich des konventionellen Nachheizenergiebedarfs für ein solarunterstütztes häusliches Trinkwarmwassersystem in Abhängigkeit von drei verschiedenen täglichen Zapfvolumina für die drei unterschiedlichen Absorber am Standort Würzburg.

Aufgetragen ist der konventionelle Nachheizenergiebedarf in Abhängigkeit des täglichen Zapfvolumens für einen selektiven Standardabsorber, für den FeS_x-Absorber (260 nm) und für den FeS_x-Absorber (361 nm). Für ein typisches Zapfvolumen eines Zweipersonenhaushaltes von 100 L pro Tag ergibt sich für den selektiven Standardabsorber ein konventioneller Nachheizenergiebedarf von 826 kWh/a. Der FeS_x-Absorber (260 nm) und der FeS_x-Absorber (361 nm) besitzt im Vergleich dazu einen konventionellen Nachheizenergiebedarf von 846 kWh/a und 914 kWh/a. Damit liegt der FeS_x-Absorber (260 nm) nur knapp 2.4% bzw. der FeS_x-Absorber (361 nm) etwa 10.6% über dem Wert des selektiven Standard-Absorbers.

Absorber	Schichtdicke [nm]	50 L	100 L	200 L
FeS _x 6007_4	260 nm FeS _x	3.7%	2.4%	1.0%
FeS _x 6007_7	361 nm FeS _x	14.6%	10.6%	6.2%

Tab. 8.2.: Erhöhung des konventionellen Nachheizenergiebedarfes der beiden FeS_x-Absorber im Vergleich zum selektiven Standard-Absorber für drei angenommene tägliche Zapfvolumen.

Ein Gesamtüberblick über die prozentuale Erhöhung des jährlichen konventionellen Nachheizenergiebedarfes der beiden FeS_x-Absorber im Vergleich zum selektiven Standardabsorber ist in Tabelle 8.2 dargestellt.

Es ist zu beobachten, dass die prozentuale Erhöhung des jährlichen konventionellen Nachheizenergiebedarfes der FeS_x-Absorber mit dem Zapfvolumen deutlich abnimmt, da der Kollektorwirkungsgrad der FeS_x-Absorber bei geringeren Fluid-Temperaturen eher dem eines selektiven Standardabsorbers entspricht. So hat beispielsweise der FeS_x-Absorber (260 nm) bei einem täglichen Zapfvolumen von 200 L gegenüber einem selektiven Standardabsorber lediglich eine Erhöhung des konventionellen Nachheizenergiebedarfes um 1%.

Besonders hohe Anforderungen bezüglich der Stagnationssicherheit werden an solare Systeme mit Raumheizungsunterstützung gestellt, da die Kollektorfläche deutlich größer dimensioniert ist. Deshalb wurden zur Bewertung der Stagnationshäufigkeit Systemsimulationen für ein Einfamilienhaus (140 m²) mit solarer Raumheizungsunterstützung und Trinkwarmwasserbereitung mit der Software TRNSYS durchgeführt (siehe auch [50] und [97]). Das simulierte System wurde nach den Vorgaben der TASK 32 des IEA SHC Programms [98] konzipiert. Es wurden sieben Flachkollektoren jeweils mit den optischen Daten aus Tabelle 8.1 und einer Gesamt-Aperturfläche von $A_G = 17.57 \text{ m}^2$ angenommen, die in südlicher Ausrichtung unter einem Winkel von 45° montiert wurden. Das Volumen des Warmwasserspeichers betrug $V_S = 750 \text{ L}$.

Die Berechnung wurde mit Wetterdaten für den Referenzstandort Würzburg durchgeführt.

In Abbildung 8.3 ist die Häufigkeitsverteilung der Absorberrtemperaturen ($> 95\text{ °C}$) bei einem täglichen Zapfvolumen von 100 L für die zwei FeS_x -Absorber und für den Standard-Absorber dargestellt.

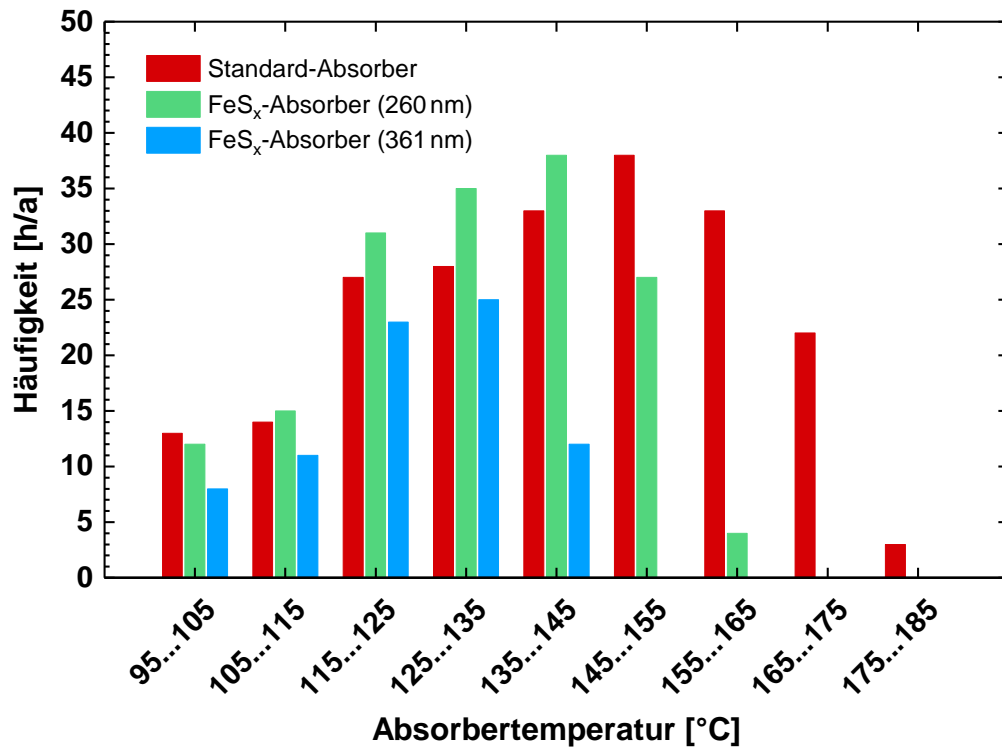


Abb. 8.3.: Vergleich der Häufigkeitsverteilungen der Absorberrtemperaturen ($> 95\text{ °C}$) von zwei verschiedenen FeS_x -Absorbern mit einem Standard-Absorber, die für ein Einfamilienhaus mit solarer Raumheizungsunterstützung und Trinkwarmwasserbereitung bei einem täglichen Zapfvolumen von 100 L am Standort Würzburg simuliert wurden.

Die Werte der Häufigkeitsverteilung des FeS_x -Absorbers (260 nm) (grüne Balken) liegen bis 145 °C Absorberrtemperatur aufgrund des höheren Absorptionsvermögen größtenteils oberhalb des Standardabsorbers. Die Auswirkung der Emissivitätserhöhung hingegen macht sich erst bei höheren Absorberrtemperaturen ($>145\text{ °C}$) bemerkbar, denn dort nimmt die Häufigkeit im Vergleich zum Standard-Absorber deutlich ab. Beim FeS_x -Absorber (361 nm) (blaue Balken) dagegen liegen die Werte der Häufigkeitsverteilung insbesondere im kritischen Temperaturbereich ($> 125\text{ °C}$) deutlich unterhalb des Standard-Absorbers, da die verstärkte Emissivität des Absorbers für eine deutlich höhere thermische Wärmeabstrahlung sorgt. Die maximal

auftretenden Temperaturen von 135 °C bis 145 °C sind hierbei etwa um 40 °C gegenüber den Maximaltemperaturen eines Standard-Absorbers reduziert.

Als Kriterium für den Stagnationsfall wird das Erreichen einer Absorbertemperatur über 120 °C angenommen, bei der die Solarkreispumpe in einem abgeschalteten Zustand ist und Dampfbildung im Solarkreislauf einsetzt. In Abbildung 8.4 sind die jährlichen Stagnationsdauern für die beiden FeS_x- und den Standard-Absorber für drei tägliche Zapfvolumina dargestellt. Durch den Abgleich von simulierten mit experimentell gemessenen Daten konnten Müller et al. [50] einen mittleren absoluten Fehler von etwa 5% feststellen.

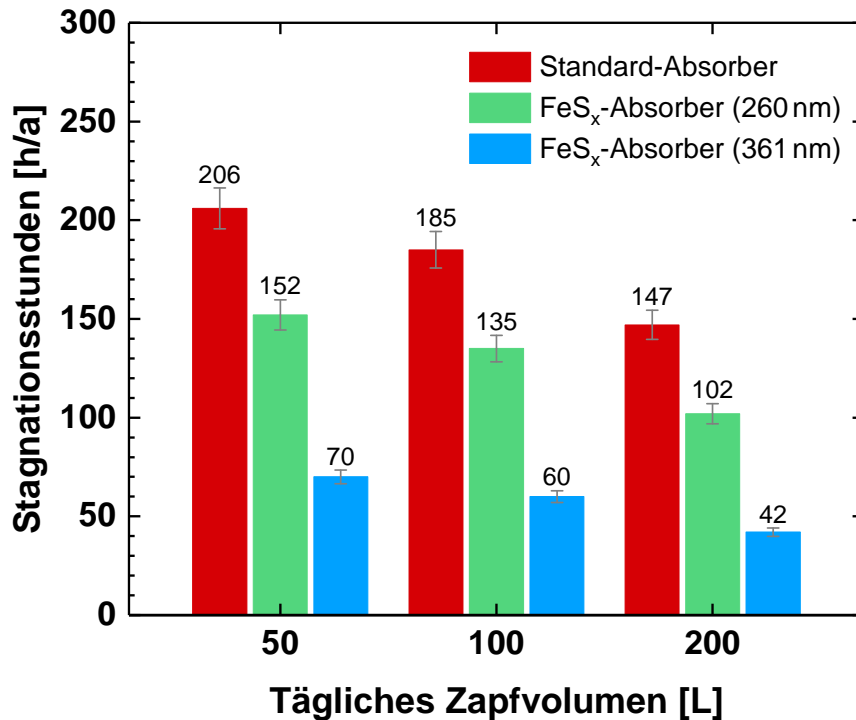


Abb. 8.4.: Stagnationszeiten für ein Trinkwarmwassersystem mit Heizungsunterstützung in Abhängigkeit von drei verschiedenen täglichen Zapfvolumen für drei Absorber am Standort Würzburg.

Bei einer Erhöhung des Zapfvolumens sinkt aufgrund des wachsenden Wärmebedarfs die Fluidtemperatur und damit die Häufigkeit der Stagnationsereignisse für jeden Absorbertyp. Für einen typischen Zwei-Personenhaushalt mit 100 L täglichem Zapfvolumen ergibt sich für den Standardabsorber eine Stagnationszeit von 185 Stunden im Jahr. Für den FeS_x-Absorber (260 nm) ergibt sich mit 135 Stagnationsstunden pro Jahr eine Reduktion der Stagnationszeiten um 27%. Beim FeS_x-Absorber (361 nm) reduziert sich die Stagnation mit jährlich 60 Stunden sogar um 68% gegenüber eines Standardabsorbers.

8.3. Vergleich mit einem industriell hergestellten VO_x-Absorber

Um den Stand der FeS_x-Absorber-Entwicklung besser einordnen zu können, soll hier der direkte Vergleich zu einem thermochromen Absorber aus der aktuellen Produktion (12/2018) vorgenommen werden. Aus diesem Grund wird zunächst der VO₂-basierte Absorber temperaturabhängig optisch charakterisiert.

Hierzu wurden temperaturabhängige Reflexionsmessungen mit einer speziellen Heizzelle am UV-VIS-NIR- und am FTIR-Spektrometer durchgeführt. Die Proben wurden dabei mittig aus einem Band der Produktion herausgeschnitten, wobei darauf geachtet wurde, dass die Walzrichtung des Aluminiumsubstrates – entsprechend standardisierter Verfahren – diagonal zu den äußeren Kanten der Probe verläuft. In Abbildung 8.5 sind die temperaturabhängigen Reflexionsspektren des thermochromen Absorbers aus der aktuellen Produktion (12/2018) zu sehen.

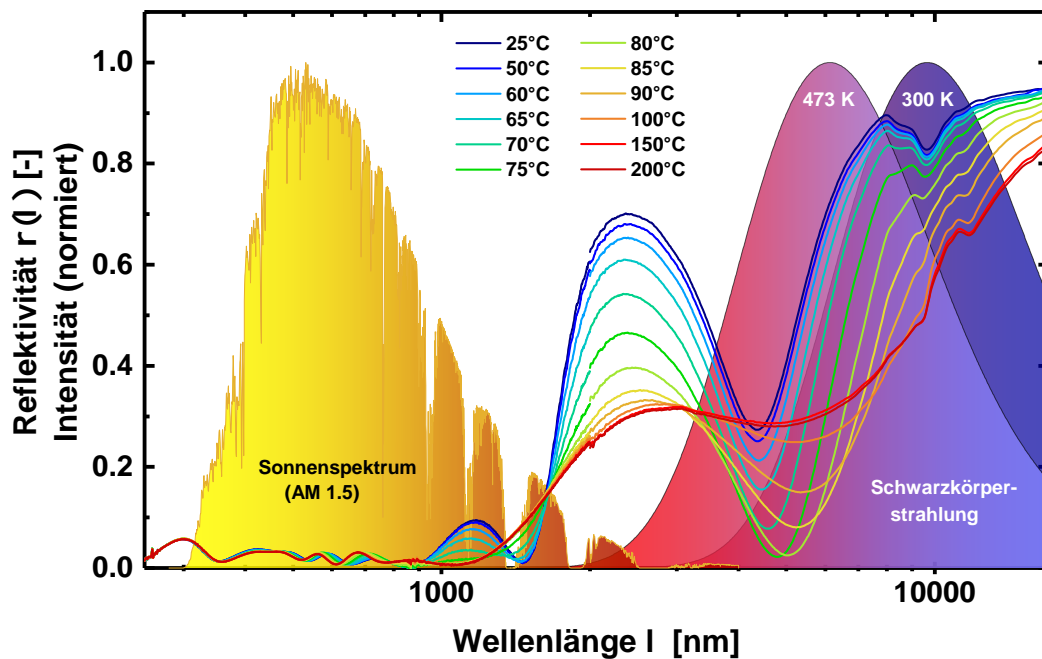


Abb. 8.5.: Temperaturabhängige Reflexionsspektren eines industriell hergestellten thermochromen Absorbers auf VO₂-Basis. Im kalten Zustand liegt das Infrarot-Minimum der Reflexionskurve am Rand der Schwarzkörperstrahlung für 300 K. Im heißen Zustand liegt das breiter gewordene Minimum deutlich innerhalb der Schwarzkörperstrahlung für 473 K an etwas erhöhter Position.

Im solaren Spektralbereich ist der Reflexionsgrad sehr niedrig und bleibt zwischen 325 nm und 984 nm sogar unterhalb von 3.7%. Der solare Absorptionsgrad beträgt

8.3. Vergleich mit einem industriell hergestellten VO_x -Absorber

bei Raumtemperatur $\alpha(25\text{ °C}) = 94.2\%$. Er steigt mit der Temperatur etwas auf $\alpha(200\text{ °C}) = 96.4\%$ an. Im infraroten Spektralbereich ist die Änderung des Reflexionsgrades dagegen im Temperaturbereich von 25 °C und 125 °C beträchtlich. Im kalten Zustand (blaue Kurve) liegt das Minimum der Reflexionskurve mit 27% bei $4.3\text{ }\mu\text{m}$ am Rand der Schwarzkörperstrahlung für 300 K . Der spektrale Reflexionsgrad bei Raumtemperatur (dunkelblaue Kurve) führt wegen der hohen Werte im Bereich des Planck'schen Maximums (300 K) zu einem niedrigen thermischen Emissionsgrad von $\varepsilon(25\text{ °C}) = 10.5\%$. Mit steigender Temperatur verändert sich der Verlauf der Reflexionskurven und die der Planck'schen Schwarzkörperstrahlung stetig, bis schließlich im heißen Zustand die rote Reflexionskurve erreicht wird. Dabei sinkt mit wachsender Temperatur (75 °C) die Reflektivität im Minimum bei etwa $5\text{ }\mu\text{m}$ zunächst auf 2.2% ab (dunkelgrüne Kurve) und steigt danach schrittweise wieder auf 28% (dunkelrote Kurve) an. Besser wäre es, wenn die Reflektivität im Minimum ab einer Absorbertemperatur von 75 °C nicht wieder steigen würde, da es dann zu einer größeren Überschneidung mit der Schwarzkörperstrahlung für 473 K kommen würde, was zu einem höheren Emissionsgrad führt. Insgesamt jedoch steigt der thermische Emissionsgrad wegen des niedrigeren Reflexionsgrades im Bereich der Schwarzkörperstrahlung bis zu einem Wert von $\varepsilon(200\text{ °C}) = 49.2\%$ an.

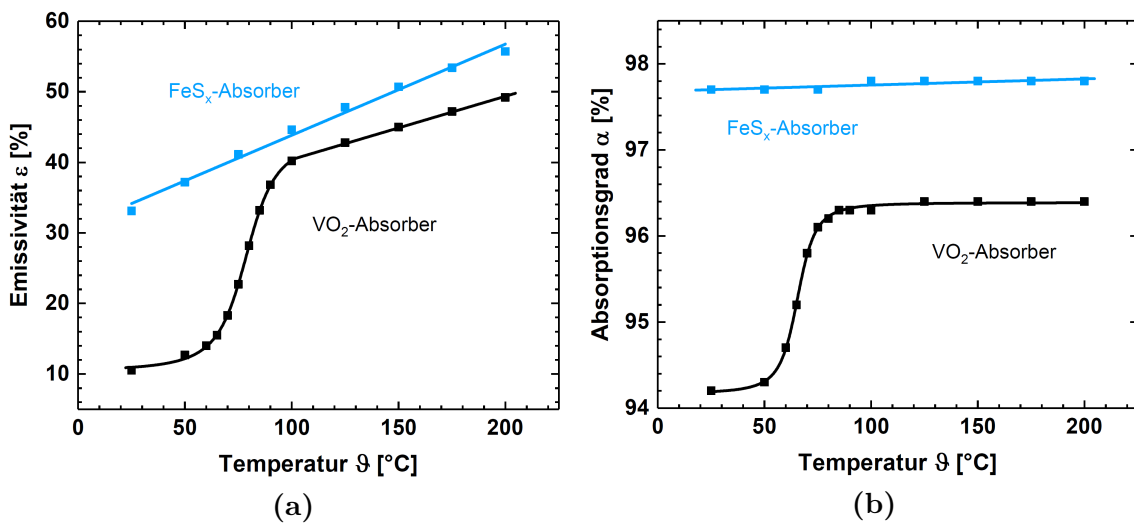


Abb. 8.6.: Temperaturverlauf der Emissivität ε (a) sowie des solaren Absorptionsgrades α (b) des industriell hergestellten thermochromen Absorbers auf VO_2 -Basis und des neu entwickeltem FeS_x -Absorbers (361 nm) inklusive Kurvenanpassung (Fitparameter des VO_2 -Absorbers siehe Tabelle 17).

Der Temperaturverlauf der Emissivität ε bzw. des solaren Absorptionsgrades α ist in Abbildung 8.6a bzw. 8.6b für den industriell hergestellten thermochromen Absorber

auf VO₂-Basis und den neu entwickelten FeS_x-Absorber (361 nm) vergleichend dargestellt. Die Emissivität ε des VO₂-basierten Absorbers zeigt im Temperaturbereich zwischen $25\text{ °C} \leq T \leq 100\text{ °C}$ einen Anstieg, der durch den Phasenwechsel des VO₂ verursacht wird. Der Verlauf kann durch eine Sigmoidfunktion (siehe Gleichung 4.1) angepasst werden (siehe schwarze Kurve). Im selben Temperaturbereich liegt die Emissivität des FeS_x-Absorbers deutlich oberhalb des VO₂-Absorbers, was zu einer höheren Wärmeabstrahlung führt. Im Temperaturbereich von $100\text{ °C} \leq T \leq 200\text{ °C}$ wird die Emissivität des VO₂ basierten Absorbers, ähnlich wie beim FeS_x-Absorber, überwiegend durch die Verschiebung der Schwarzkörperstrahlung in Richtung des Reflektivitätsminimums bei etwa 4.6 μm beeinflusst und zeigt daher ein lineares Verhalten (Fitparameter siehe Tabelle 8.3). Die Steigung in diesem Temperaturbereich ist niedriger als beim FeS_x-Absorber, da die Minima der Reflektivitätskurven bei etwa 4.6 μm deutlich zu hoch liegen (vgl. Abbildung 8.5). Insgesamt kann beim industriell hergestellten VO₂ basierten bzw. beim FeS_x-Absorber eine Änderung der Emissivität zwischen 25 °C und 200 °C von $\Delta\varepsilon = 38.7\%$ bzw. von $\Delta\varepsilon = 22.6\%$ beobachtet werden.

Emissivität ε	Sigmoid (Gl. 4.1): $25\text{ °C} \leq T \leq 100\text{ °C}$	$c = (16.4 \pm 0.3)\%$ $t = (78.8 \pm 0.3)\text{ °C}$ $s = (218 \pm 17)\text{ °C}$ $a = (26.8 \pm 0.2)\%$
	Lin. Reg. ($f(x) = mx+b$): $100\text{ °C} \leq T \leq 200\text{ °C}$	$m = (9.0 \pm 0.2) 10^{-2} \% / \text{ °C}$ $b = (31.4 \pm 0.4)\%$
Absorption α	Sigmoid (Gl. 4.1): $25\text{ °C} \leq T \leq 200\text{ °C}$	$c = (1.11 \pm 0.01)\%$ $t = (65.5 \pm 0.2)\text{ °C}$ $s = (78 \pm 6)\text{ °C}$ $a = (95.27 \pm 0.01)\%$

Tab. 8.3.: Ermittelte Fitparameter der Kurvenanpassung aus den Messdaten der Emissivität ε und der Absorption α aus Abbildung 8.6.

Beim Vergleich des temperaturabhängigen solaren Absorptionsgrades α aus Abbildung 8.6b liegt der FeS_x-Absorber auf einem nahezu konstant hohem Niveau von 97.7% bis 97.8% und ist damit deutlich oberhalb des VO₂ basierten Absorbers. Genau wie beim Verlauf der Emissivität wird auch beim solaren Absorptionsgrad der Phasenwechsel der VO₂-basierten Absorberschicht sichtbar. In ähnlicher Weise lassen sich hier die Messpunkte mit Hilfe der Sigmoidfunktion (siehe Gleichung 4.1) im Temperaturbereich von $25\text{ °C} \leq T \leq 200\text{ °C}$ beschreiben (Fitparameter

8.3. Vergleich mit einem industriell hergestellten VO_x-Absorber

siehe Tabelle 8.3). Die maximale Änderung des Absorptionsgrades liegt hier bei $\Delta\alpha = 2.2\%$. Der Fitparameter t aus der Gleichung 4.1 beschreibt die Temperatur im Wendepunkt der Sigmoidfunktion und ist in Tabelle 8.3 jeweils für den Verlauf der Emissivität und der Absorption aufgeführt.

Um die ermittelten Ergebnisse der optischen Charakterisierung des thermochromen Absorbers auf VO₂-Basis aus der aktuellen Produktion (12/2018) mit dem neu entwickelten FeS_x-Absorber vergleichen zu können, wurden auch für den industriellen Absorber entsprechende Kollektormodellierungen und Systemsimulationen durchgeführt. Mit dem eindimensionalen optischen Kollektormodell (beschrieben in [50] und [5]) wurden die Kollektor-Wirkungsgradparameter (η_0 , a_1 und a_2) berechnet, um mit Hilfe von Gleichung 8.1 die Kollektor-Wirkungsgradkennlinien zu ermitteln.

Hierbei wurden die jeweiligen optischen Parameter α und \mathcal{E} der verschiedenen Absorber aus Tabelle 8.4 für die Kollektormodellierungen verwendet.

Absorber	α [%]	\mathcal{E} [%]	η_0 [-]	a_1 [W m ⁻² K ⁻¹]	a_2 [W m ⁻² K ⁻²]
Standard	95	5	0.792	4.709	0.007
VO ₂ (Nr. 643)	gemäß Tab. 8.3	gemäß Tab. 8.3	0.783 / 0.892	4.807 / 8.02	0.011 / 0.000
FeS _x (361 nm)	97.8	$\mathcal{E}(T) = 0.129 \cdot T + 30.92$	0.798	5.569	0.016

Tab. 8.4.: Absorptionsgrad $\alpha(T)$ und Emissionsgrad $\mathcal{E}(T)$ sowie entsprechende Kollektoreffizienzparameter η_0 , a_1 und a_2 für einen selektiven Standard-Absorber, einen industriellen thermochromen Absorber sowie den FeS_x-Absorber.

In der Tabelle 8.4 sind zusätzlich die mit Hilfe der Kollektormodellierung ermittelten Kollektor-Wirkungsgradparameter η_0 , a_1 und a_2 aufgelistet. Die Kollektor-Wirkungsgradkennlinie des thermochromen Absorbers auf VO₂-Basis wird aufgrund des optischen Schaltverhaltens üblicherweise mit zwei abschnittsweise definierten Parabeln dargestellt [50]. In Tabelle 8.4 steht der erste Wert eines Kollektor-Wirkungsgradparameters für die Beschreibung des Kollektors unterhalb der Schalttemperatur und der zweite Wert für die oberhalb der Schalttemperatur.

Bei der Betrachtung des Konversionsfaktors η_0 ist festzustellen, dass der Wert des thermochromen VO_x-Absorbers im nicht geschalteten Zustand mit $\eta_0 = 0.783$ im Vergleich zum Standard- bzw. zum FeS_x-Absorber aufgrund der niedrigeren solaren Absorption um 0.9% bzw. 1.5% absolut geringer ist. Im geschalteten Zustand liegt der Wert des linearen Wärmeverlustkoeffizienten a_1 des thermochromen Absorbers auf VO₂-Basis deutlich über dem Wert des FeS_x-Absorbers (361 nm) und des Standardabsorbers.

Die Abbildung 8.7 zeigt die Kollektor-Wirkungsgradkennlinien der drei Absorber als Funktion der Differenz der mittleren Fluidtemperatur des Kollektors T_m und

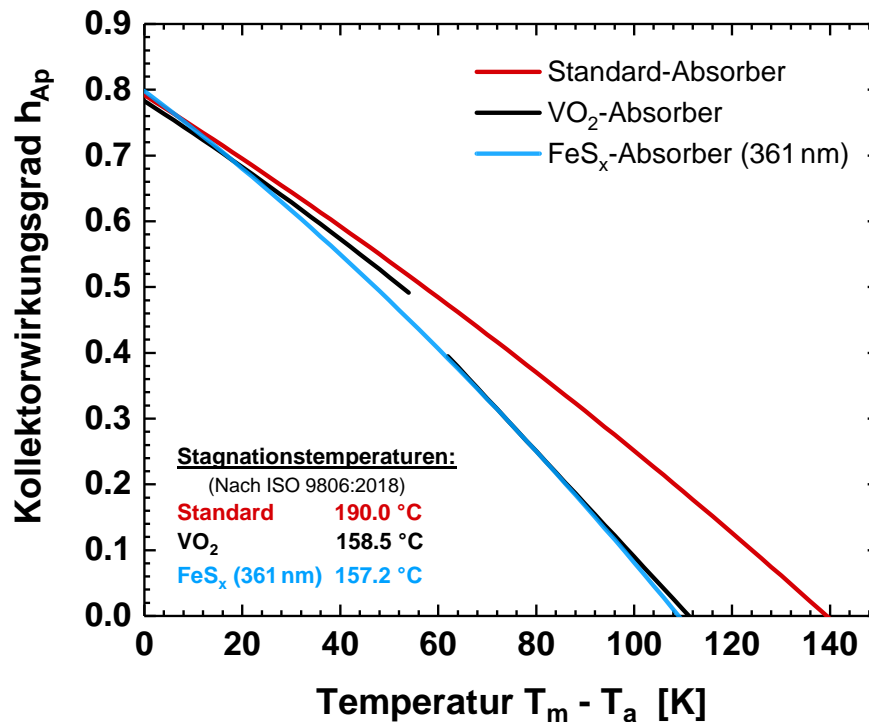


Abb. 8.7.: Simulierte Kollektor-Wirkungsgradkennlinien eines selektiven Standardabsorbers, eines industriellen thermochromen VO_2 -Absorbers und eines FeS_x -Absorbers.

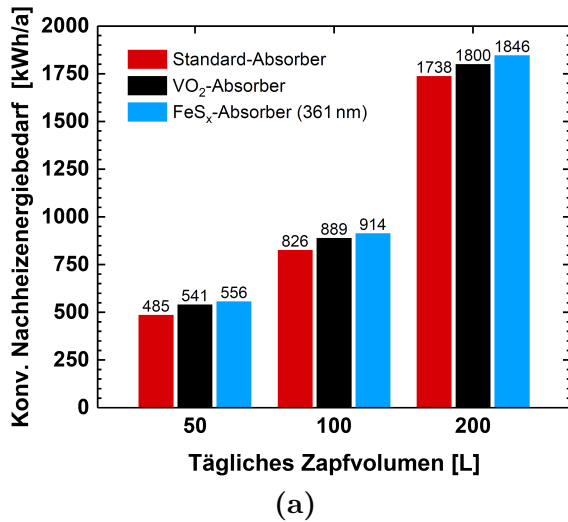
der Außentemperatur $T_a = 20\text{ °C}$. Die Kollektor-Wirkungsgradkennlinien wurden dabei mittels Gleichung 8.1 und den Kollektor-Wirkungsgradparametern aus Tabelle 8.4 berechnet. Die Abbildung zeigt, dass sich die Kollektor-Wirkungsgradkennlinien des FeS_x -Absorbers (361 nm) (blaue Kurve) und die des VO_2 -basierten Absorbers (schwarze Kurve) im Arbeitsbereich von etwa $0\text{ K} > T_m - T_a > 32\text{ K}$ kaum unterscheiden. Lediglich im Temperaturbereich zwischen $32\text{ K} > T_m - T_a > 54\text{ K}$ liegt die Wirkungsgradkurve des VO_2 -basierten Absorbers mit einer maximalen Standardabweichung von 2.9% leicht über der Kurve des FeS_x -Absorbers. Im geschalteten Bereich des VO_2 -basierten Absorbers ab $T_m - T_a > 64\text{ K}$ sind die Kollektor-Wirkungsgradkurven der beiden thermochromen Absorber erneut kaum zu unterscheiden. Insgesamt liegt die mittlere Standardabweichung der beiden Kurven im gesamten Temperaturbereich bei 0.8%.

In der Abbildung 8.7 sind zusätzlich die modellierten Stagnationstemperaturen nach DIN EN ISO 9806:2018-4 aufgelistet. Diese wurden mit den standardisierten Umweltbedingungen der Norm berechnet, die eine Außentemperatur von $T_a = 30\text{ °C}$, eine solare Einstrahlung von $E_G = 1000\text{ W/m}^2$ und eine Windgeschwindigkeit von

8.3. Vergleich mit einem industriell hergestellten VO_x -Absorber

$v_{\text{Wind}} = 0 \text{ ms}^{-1}$ vorgeben. Der Absorber auf VO_2 -Basis erreicht eine Stagnationstemperatur von $158.5 \text{ }^\circ\text{C}$ und hat damit eine um $31.5 \text{ }^\circ\text{C}$ geringere Stagnationstemperatur als der Standardabsorber mit $190.0 \text{ }^\circ\text{C}$. Der FeS_x -Absorber (361 nm) erzielt hingegen eine Stagnationstemperatur von $157.2 \text{ }^\circ\text{C}$ und liegt damit rund $1.3 \text{ }^\circ\text{C}$ unterhalb des Wertes vom VO_2 -basierten Absorber.

Um auch hier die Einbußen der Leistungsfähigkeit, die aufgrund der thermochromen Eigenschaften gegenüber von einem Standardabsorber hervorgerufen werden, besser einordnen zu können, wurden erneut solarthermische Systemsimulationen mit Hilfe der Software TRNSYS durchgeführt.



Absorber	50 L	100 L	200 L
VO_2 (Nr. 643)	11.6%	7.5%	3.6%
FeS_x (361 nm)	14.6%	10.6%	6.2%

(b)

Abb. 8.8.: Vergleich des konventionellen Nachheizenergiebedarfs für ein solarunterstütztes häusliches Trinkwarmwassersystem (a) und prozentuale Erhöhung des konventionellen Nachheizenergiebedarfes der beiden thermochromen Absorber im Vergleich zum selektiven Standardabsorber für verschiedene tägliche Zapfraten am Standort Würzburg.

Ein Ergebnis dieser Simulation ist in Abbildung 8.8a in Form des konventionellen Nachheizenergiebedarfs für ein solarunterstütztes häusliches Trinkwarmwassersystem dargestellt. Dabei wurde der konventionelle Nachheizenergiebedarf in Abhängigkeit des täglichen Zapfvolumens vergleichend für einen selektiven Standardabsorber, für den VO_2 -basierten Absorber und für den FeS_x -Absorber (361 nm) aufgetragen. Bei einem typischen Zapfvolumen von 100 L pro Tag ergibt sich für den VO_2 -basierten Absorber und für den FeS_x -Absorber (361 nm) ein konventioneller Nachheizenergiebedarf von 889 kWh/a und 914 kWh/a . Damit liegt der VO_2 -basierte Absorber etwa 7.5% bzw. der FeS_x -Absorber (361 nm) etwa 10.6% über dem Wert des selektiven Standard-Absorbers von 826 kWh/a . Insgesamt ist hier also nur ein

geringer Unterschied von 3.1% zwischen dem VO₂-basierten und dem FeS_x-Absorber festzustellen, der bei höheren Zapfraten noch weiter sinkt (siehe Tabelle 8.8b).

Um eine Vorstellung vom preislichen Unterschied dieses Ergebnisses zu bekommen, folgt nun eine kurze Beispielrechnung: Für eine Kilowattstunde Erdgas hat ein Privathaushalt in den letzten 10 Jahren (2008 - 2018) im Durchschnitt 6.4 Cent / kWh bezahlt [99]. Für ein typisches tägliches Zapfvolumen eines Zweipersonenhaushaltes von 100 L bedeutet dies einen zusätzlichen Kostenaufwand von 4.03 € pro Jahr bei Verwendung eines thermochromen Absorbers auf VO₂-Basis statt eines Standardabsorbers. Wird bei gleicher Kollektorbauart ein thermochromer FeS_x-Absorber statt eines thermochromen Absorbers auf VO₂ Basis verwendet, würde es im Vergleich zusätzlich 1.60 € pro Jahr mehr Erdgaskosten verursachen.

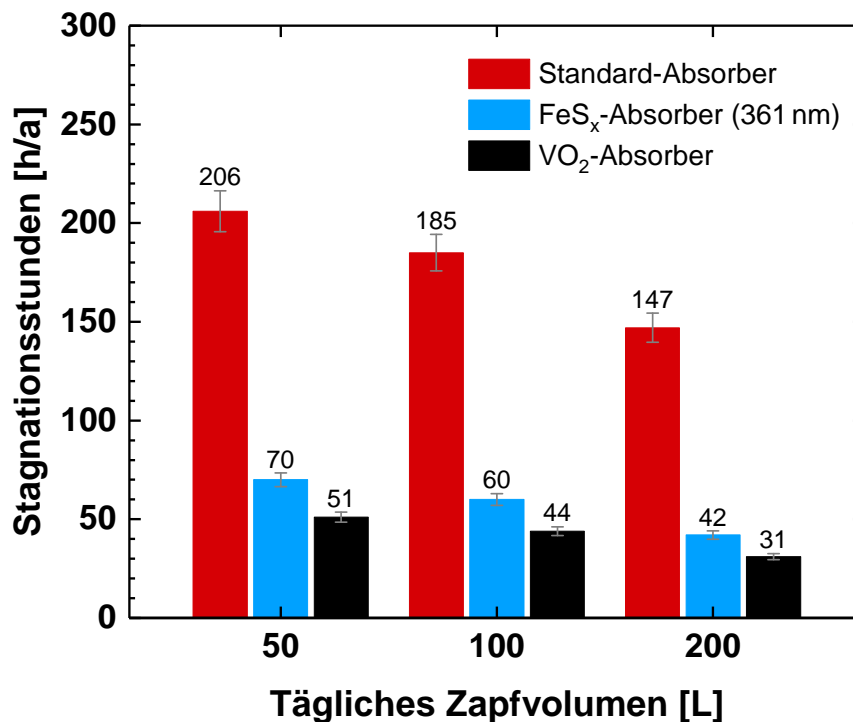


Abb. 8.9.: Stagnationszeiten für ein solarunterstütztes häusliches Trinkwarmwassersystem mit Heizungsunterstützung in Abhängigkeit von drei verschiedenen täglichen Zapfvolumina für drei Absorber am Standort Würzburg.

Zur Beurteilung des Stagnationsverhaltens wurden an dieser Stelle ebenfalls wieder Systemsimulationen mit Hilfe der Systemsimulationssoftware TRNSYS durchgeführt (Simulationsbedingungen siehe auch Abschnitt 8.2). In Abbildung 8.9 ist das Ergebnis dieser Simulation für die Stagnationszeit in Stunden pro Jahr für

einen selektiven Standard-Absorber, für den FeS_x-Absorber (361 nm) und für den VO₂-basierten Absorber in Abhängigkeit des täglichen Zapfvolumens dargestellt. Als Grundlage hierfür wurden die Simulationsergebnisse der Häufigkeitsverteilung für Absorbtemperaturen ($> 95\text{ °C}$) verwendet, die in Abbildung A.2 im Anhang zu finden sind. Ein Stagnationsfall, bei dem die Dampfbildung im Solarkreislauf einsetzt, liegt dabei vor, sobald eine Absorbtemperatur von über 120 °C erreicht wird und die Solarkreispumpe in einem abgeschalteten Zustand ist. Bei einem typischen Zapfvolumen von 100 L pro Tag erreicht der Standardabsorber eine Stagnationszeit von 185 Stunden pro Jahr. Die Stagnationszeit des FeS_x-Absorbers (361 nm) beträgt im Vergleich nur 60 Stunden pro Jahr und ist damit um 68% reduziert. Beim VO₂-basierten Absorber werden sogar nur 44 Stagnationsstunden im Jahr erreicht, sodass die Stagnationszeit insgesamt um 76% gegenüber von einem Standardabsorber verkürzt wird.

8.4. Diskussion der Simulationsergebnisse

Die Kollektormodellierungen haben gezeigt, dass ein FeS_x-Absorber mit einer 260 nm dicken FeS_x-Absorberschicht entwickelt werden konnte, der im Vergleich zum selektiven Standardabsorber eine um 20 °C geringere Stagnationstemperatur besitzt und dennoch eine vergleichbar hohe Leistungsfähigkeit mit einer geringen mittleren Standardabweichung von 0.7% im typischen Arbeitsbereich eines Solarkollektors (Fluidtemperatur zwischen 20 °C und 80 °C) aufweist. Ebenso konnte mit Hilfe von Systemsimulationen eine Reduktion der jährlichen Stagnationshäufigkeit um 27% festgestellt werden, wobei die prozentuale Erhöhung des jährlichen konventionellen Nachheizenergiebedarfes im Vergleich zum Standardabsorber für ein typisches Zapfvolumen von 100 L pro Tag bei geringen 2.4% liegt. Dieses Ergebnis zeigt, dass bereits mit einer Änderung der Emissivität von $\varepsilon(25\text{ °C}) = 10.1\%$ (kalter Zustand) auf $\varepsilon(200\text{ °C}) = 31.7\%$ (heißer Zustand) eine deutliche Reduktion der Temperaturbelastungen am Solarkollektor ohne große Leistungseinbußen erreicht werden kann. Einen effektiveren Überhitzungsschutz, der mit einem industriell hergestellten VO_x-Absorber vergleichbar ist, liefert der FeS_x-Absorber mit einer 361 nm dicken FeS_x-Absorberschicht. Durch die Änderung der Emissivität von $\varepsilon(25\text{ °C}) = 33.1\%$ auf $\varepsilon(200\text{ °C}) = 55.7\%$ konnte durch Kollektormodellierungen eine Stagnationstemperatur von 157.2 °C ermittelt werden. Dieser Wert ist damit um 32.8 °C niedriger als beim selektiven Standardabsorber und 1.3 °C geringer als beim industriell herge-

stellten VO_x-Absorber. Auch konnte mit Hilfe von Systemsimulationen eine Reduktion der jährlichen Stagnationshäufigkeit um 68% gegenüber eines Standardabsorbers festgestellt werden. Obwohl der industriell hergestellte VO_x-Absorber mit einem guten solaren Absorptionsvermögen von 94.2% eine größere Emissivitätssteigerung von 10.5% auf 49.2% erreicht, konnte durch die Kollektormodellierungen gezeigt werden, dass der FeS_x-Absorber (361 nm) insgesamt eine vergleichbare Kollektor-Wirkungsgradkennlinie erreicht, die lediglich eine mittlere Standardabweichung von 0.8% aufweist. Dies zeigt, dass der relativ hohe Wert der Emissivität bei niedrigen FeS_x-Absorberrtemperaturen ($\varepsilon(25\text{ °C}) = 33.1\%$), der zu thermischen Strahlungsverlusten führt, durch das erhöhte und überdurchschnittliche solare Absorptionsvermögen von 97.8% in einem gewissen Maße ausgeglichen werden kann (vgl. Abbildung 8.6a und 8.6b).

Die Leistungsfähigkeit der Kollektoren in einem Heizungssystem konnte durch die Software TRNSYS hinsichtlich des jährlichen konventionellen Nachheizenergiebedarfes simuliert werden. Es geht also um die Frage, wie viel Energie durch konventionelle Energieträger zusätzlich aufgebracht werden muss, um den jährlichen Heizbedarf eines Einfamilienhauses zu decken, wenn man statt eines Standardkollektors einen FeS_x-Kollektor einsetzen würde. Hierbei ergab sich bei einem typischen Zapfvolumen von 100 L pro Tag eine Erhöhung des jährlichen konventionellen Nachheizenergiebedarfes im Vergleich zum Standardabsorber von 10.6%. Beim industriell hergestellten VO_x-Absorber liegt dieser Wert bei 7.5%. Damit liegt der FeS_x-Absorber mit einem ähnlich effektiven Überhitzungsschutz nur etwa 3% über dem industriell hergestellten VO_x-Absorber. Aus wirtschaftlicher Sicht bedeutet dieser Effizienzverlust einen geringen Kostenmehraufwand von 1.60 € pro Jahr bei Verwendung eines FeS_x-statt eines VO_x-Absorbers. Dem gegenüber würde sehr wahrscheinlich eine Kostenersparnis durch einen einfacheren Produktionsprozess und geringere Rohstoffkosten stehen.

Beim Vergleich mit einem einfachen schwarzen Solarlack, der einen Absorptionsgrad von $\alpha = 90\%$ und einen Emissionsgrad von $\varepsilon = 65\%$ aufweist, konnten Müller et al. [50] mit Hilfe von Kollektormodellierungen eine Stagnationstemperatur von $T_{\text{Stag}} = 150.1\text{ °C}$ berechnen. Dieser niedrige Wert reduziert zwar die thermischen Belastungen etwas mehr, jedoch steigert es erheblich die prozentuale Erhöhung des konventionellen Nachheizenergiebedarfes um 21% im Vergleich zu einem Standardabsorber.

Zur Klärung der Frage, welche Kombinationen von α und ε zu welchen theoretischen Stagnationstemperaturen führen und in welchem Umfang sich eine Änderung der Emissivität überhaupt auf die Stagnationstemperatur auswirken kann, konnten Müller et al. [50] die Stagnationstemperaturen als Funktion des solaren Absorptionsgrades α und der Emissivität ε modellieren (siehe Abbildung 8.10). Bei der Annahme einer konstant hohen Absorption von $\alpha = 94\%$ ergibt sich selbst bei einem Emissionsgrad von 100% eine minimale Stagnationstemperatur von 140 °C.

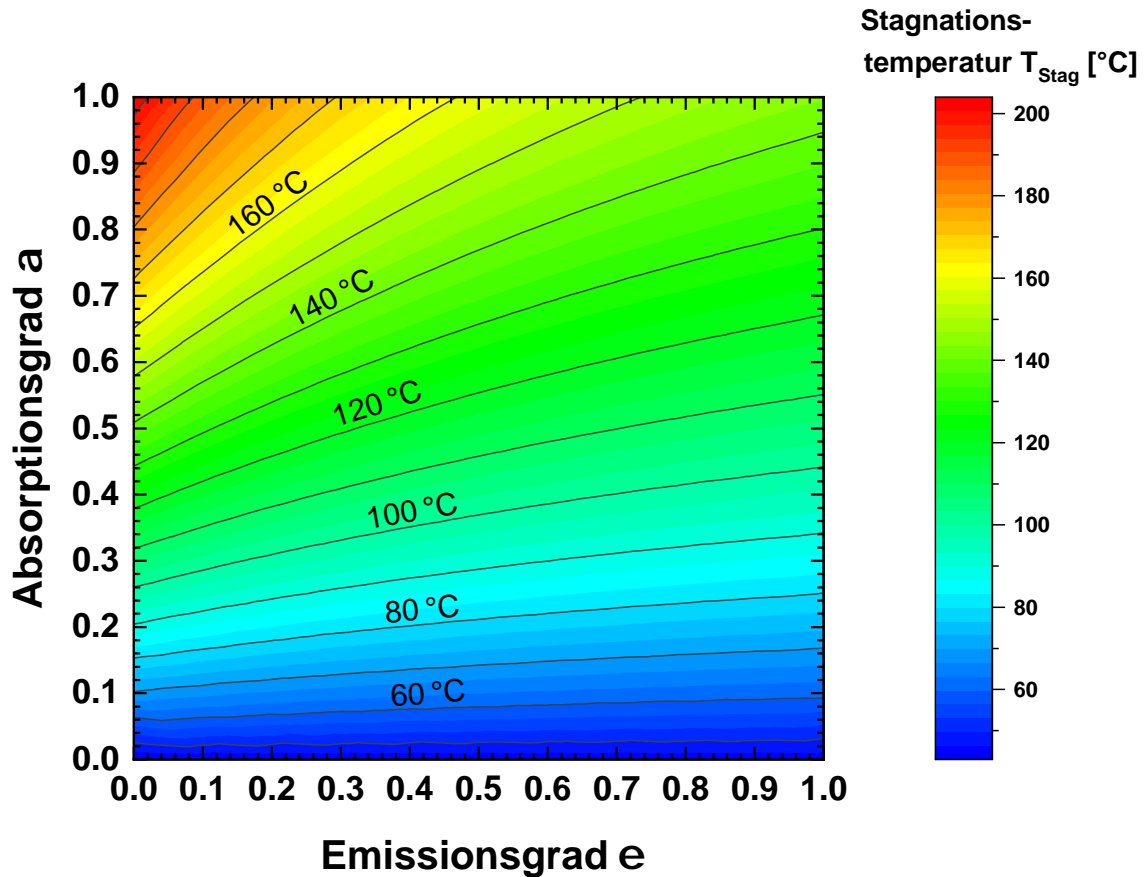


Abb. 8.10.: Modellierte Stagnationstemperaturen als Funktion des solaren Absorptionsgrades α und der Emissivität ε (Daten aus [50]).

Diese Grafik zeigt, dass das Entwicklungspotential von thermochromen Absorbern, die mit einer Änderung der Emissivität funktionieren, noch nicht ganz ausgeschöpft ist. Jedoch offenbaren diese Ergebnisse auch, dass zur kompletten Vermeidung des Stagnationsproblems neben einer Emissivitätsänderung auch eine temperaturabhängige Reduktion des Absorptionsgrades notwendig ist.

Eine andere Möglichkeit, eine vollständige Vermeidung der Dampfbildung im Heizungssystem zu erreichen, konnten Müller et al. ([6] und [100]) durch die Verwendung

von industriell hergestellten thermochromen Flachkollektoren in Kombination mit einer Erhöhung des Systemdrucks zeigen. Sie konnten beobachten, dass durch die Erhöhung des Drucks im Heizungssystem am Kollektor von üblichen 2 bar auf 4.1 bar die Dampfbildung am Kollektor vollständig unterdrückt werden kann. Jedoch entstehen durch eine solche Erhöhung des Drucks auch weitere Risiken im Heizungssystem, die beispielsweise bei der Dichtheit von Rohrverbindungen oder bei der Auslegung von Membranausdehnungsgefäßen auftauchen können. Dies führt zu höheren Materialanforderungen und somit auch zu höheren Kosten.

Insgesamt lassen sich die ökonomischen Vorteile durch die bisher erreichte Reduktion der Temperatur- bzw. Stagnationsbelastung nicht quantifizieren, dennoch ist eine Kostenersparnis durch eine längere Lebensdauer von sensiblen und temperaturempfindlichen Systemkomponenten zu erwarten. Erst wenn die Dampfbildung und -ausbreitung im Heizungssystem ganz verhindert werden kann, können günstigere Bauteile z. B. in Gestalt von Kunststoffrohren oder auch kleineren Membranausdehnungsgefäßen verwendet werden.

8.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte mit Hilfe von Kollektormodellierungen und Systemsimulationen gezeigt werden, dass der in dieser Arbeit neu entwickelte thermochrome FeS_x -Absorber mit einer 260 nm dicken FeS_x -Absorberschicht im Vergleich zum selektiven Standardabsorber einen vergleichbar hohen Wirkungsgrad mit einer geringen mittleren Standardabweichung von 0.7% im typischen Arbeitstemperaturbereich eines Solarkollektors (Fluidtemperatur zwischen 20 und 80 °C) erreicht. Gleichzeitig konnte gegenüber dem Standardabsorber eine reduzierte Häufigkeit der jährlichen Stagnationsbelastungen um 27% und eine um ca. 20 °C niedrigere Stagnationstemperatur von 169.9 °C ermittelt werden. Durch Systemsimulationen eines solarunterstützten häuslichen Trinkwarmwassersystems ergab sich für den neuen FeS_x -Absorber eine geringe prozentuale Erhöhung des jährlichen konventionellen Nachheizenergiebedarfs von nur 2.4% im Vergleich zum Standardabsorber.

Ein industriell hergestellter thermochromer VO_x -Absorber erreicht im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 200 °C durch die Änderung der Reflexionsspektren eine Emissivitätssteigerung von 10.5% auf 49.2%, wohingegen sich der solare Absorptionsgrad von 94.2% auf 96.4% erhöht.

Der in dieser Arbeit neu entwickelte thermochrome FeS_x -Absorber mit einer 361 nm

dicken FeS_x -Absorberschicht erreicht insgesamt eine ähnliche Wirkungsgradkurve wie der industriell hergestellte VO_x -Absorber (mittlere Standardabweichung von 0.8%), wobei die Stagnationstemperatur des FeS_x -Absorbers mit 157.2°C etwa 1.3°C bzw. 32.8°C niedriger ist als beim VO_x -Absorber (158.5°C) bzw. als beim selektiven Standardabsorber (190°C). Die jährliche Stagnationshäufigkeit ist andererseits gegenüber einem Standardabsorber beim VO_x -Absorber um 76% bzw. beim FeS_x -Absorber um 68% reduziert. Mit Hilfe von Systemsimulationen konnte eine prozentuale Erhöhung des jährlichen konventionellen Nachheizenergiebedarfes für ein Einfamilienhaus mit solarer Trinkwarmwasserunterstützung von 7.5% bzw. 10.6% für den VO_x - bzw. für den FeS_x -Absorber im Vergleich zum Standardabsorber bestimmt werden.

Insgesamt ist es also in dieser Arbeit erstmals gelungen, einen thermochromen FeS_x -Absorber zu entwickeln, der eine ähnliche Leistungsfähigkeit und einen vergleichbaren Überhitzungsschutz bietet wie ein industriell hergestellter thermochromer VO_x -Absorber.

9. Zusammenfassung

Thema dieser Arbeit war die Suche nach geeigneten neuen thermochromen Materialien, die als Absorberbeschichtung für den Einsatz in Solarkollektoren einen wirksamen Überhitzungsschutz bieten. Es wurden zwei verschiedene thermochrome Absorberkonzepte vorgestellt und deren Potential für die Anwendung in einem Solarkollektor sowohl unter physikalischen als auch unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten diskutiert. Die Arbeit lässt sich insgesamt in drei Themenschwerpunkte unterteilen.

Im ersten Teil der Arbeit (Kapitel 4) konnte erstmals erfolgreich die Funktionsweise des Lambda/4-Konzeptes anhand der Spacer-Materialien Ge bzw. Si in Kombination mit einer dünnen im Bandofen oxidierten VO_x -Schicht, in der die VO_2 -Phase nachgewiesen wurde, gezeigt werden. Die ideale Schichtdicke des Spacer-Materials Ge bzw. Si lag bei 400 nm bzw. bei 450 nm. Mit dem Si-Spacer in Kombination mit einer 30 nm dicken V-Startschicht, die bei der Oxidation zu VO_x etwa um den Faktor 1.7 anwächst, wurde eine Erhöhung der Emissivität von $\varepsilon(25^\circ\text{C}) = 10.2\%$ auf $\varepsilon(150^\circ\text{C}) = 54.1\%$ beobachtet, sodass eine Änderung von $\Delta\varepsilon = 43.9\%$ erreicht werden konnte. Der Ge-Spacer mit einer 17.5 nm dicken oxidierten V-Startschicht erzielte eine Erhöhung der Emissivität von $\varepsilon(25^\circ\text{C}) = 9.1\%$ auf $\varepsilon(150^\circ\text{C}) = 51.7\%$ mit einer Änderung von $\Delta\varepsilon = 42.6\%$. Darüber hinaus konnte der thermochrome Effekt auch im visuellen Spektralbereich durch Fotoaufnahmen sichtbar gemacht werden.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit befasste sich mit der umfassenden Charakterisierung von FeSi_x - und FeS_x -Schichten (Kapitel 5 und 6), die als Grundlage zur Bewertung der physikalischen Eigenschaften dient und erstmals im Hinblick auf eine potentielle Eignung als thermochrome Absorberschicht für den Einsatz in Solarkollektoren diskutiert wurde. Als Maß zur Beurteilung der thermochromen Eigenschaften fungiert in erster Linie die spezifische Leitfähigkeit des Materials, die sich möglichst reversibel vom kalten Zustand (20°C) mit $1 - 3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ zu $40 - 100 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ im heißen Zustand (150°C) ändern soll (siehe Materialanforderungen in Abschnitt 2.3). Das beste Ergebnis bei den FeSi_x -Schichten lieferte eine co-gesputterte Probe

9. Zusammenfassung

(50 W FeSi₂ / 400 W Si), die eine Änderung der Leitfähigkeit zwischen 20 °C und 150 °C von $6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ auf $15 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ erreichte und eine amorphe Festkörperstruktur aufwies. Dabei haben die Experimente mit den FeSi_x-Schichten gezeigt, dass sich das Niveau der spez. Leitfähigkeit und damit auch die infrarot-optischen Transmissionseigenschaften sowohl durch einen Temperprozess im Vakuumofen als auch durch eine gezielte Reduktion des Eisengehaltes der amorphen FeSi_x-Schichten in einer ähnlichen Art und Weise beeinflussen lassen.

Bessere spez. Leitfähigkeitseigenschaften konnten bei den amorphen FeS_x-Schichten mit $x = 0.79 \pm 0.08$ beobachtet werden, die mit einem Magnetronspalterprozess bei hohen Leistungen (500 W) hergestellt wurden. Diese lieferten im Temperaturbereich eines Solarkollektors eine reversible Änderung zwischen 20 °C und 150 °C von $26 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ auf $80 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Damit ist der Wert der spez. Leitfähigkeit im heißen Zustand in einem idealen Bereich und bei Raumtemperatur knapp eine Größenordnung höher als der ideale Wert. Dennoch ist ein spürbarer Effekt auf die infrarot-optischen Reflexions- und Transmissionseigenschaften der amorphen FeS_x-Schichten zu erwarten. Insgesamt zeichneten sich die Schichten bei Raumtemperatur durch eine hohe Transparenz im Infraroten und durch ein sehr gutes Absorptionsvermögen im solaren Spektralbereich aus, welches für selektive Absorber-Materialien kennzeichnend ist. Ein Vakuumtempern oder auch eine Stöchiometrievariation ergab eine Verschlechterung hinsichtlich thermochromer Eigenschaften. Ein kurzes Tempern an Luft mit einem Bandofen bei 500 °C, so wie es beim Lampda/4-Konzept für die Oxidation einer dünnen V-Schicht benötigt wird, hat die spez. Leitfähigkeit der FeS_x-Schicht im Temperaturbereich eines Solarkollektors von 0 °C bis 200 °C kaum beeinflusst, sodass ein möglicher Einsatz dieser Schicht als Absorberschicht mit der zusätzlichen Funktion als Spacer-Material im Rahmen des Lampda/4-Konzeptes denkbar wäre. Aufgrund der Leitfähigkeitseigenschaften bei Raumtemperatur eignen sich die amorphen FeS_x-Schichten besonders für das thermochrome Absorber-Konzept, das die Emissivitätsänderung durch die temperaturbedingte Verschiebung der Schwarzkörperstrahlung im infraroten Spektralbereich ausnutzt.

Der dritte Teil der Arbeit erstreckte sich von der Entwicklung eines optimalen thermochromen FeS_x-Absorberdesigns über die optische Charakterisierung der Absorber (Kapitel 7) bis hin zu einer vergleichenden Simulationsstudie mit am Markt verfügbaren Standard- bzw. thermochromen Kollektoren in Form von Kollektormodellierungen und Systemsimulationen, die den Wirkungsgrad, das solarthermische Leistungsvermögen und die thermische Stagnationsprävention abbilden (Kapitel 8).

Mit Hilfe von optischen Reflexionssimulationen konnten erstmals erfolgreich zwei unterschiedliche FeS_x -Absorber mit einer (260 ± 4) nm bzw. (361 ± 4) nm dicken FeS_x -Schicht inklusive Dreifach-Antireflexionsbeschichtung entwickelt werden. Es konnte eine gute Übereinstimmung von simulierten und experimentell gemessenen Daten festgestellt werden. Anhand von Reflexionsmessungen im solaren Spektralbereich konnten überdurchschnittlich hohe solare Absorptionsgrade von $\alpha(25^\circ\text{C}) = 96.7\%$ bzw. $\alpha(25^\circ\text{C}) = 97.7\%$ gemessen werden. Ein thermochromes Verhalten der FeS_x -Absorber konnte dabei durch eine reversible Änderung der Reflexion um 7% absolut im infraroten Wellenlängenbereich bei etwa $13\ \mu\text{m}$ beobachtet werden. Durch die Platzierung des Reflektivitätsminimums bei etwa $4\ \mu\text{m}$ bzw. $6\ \mu\text{m}$ kommt es zusätzlich zur Überlagerung mit dem Bereich der Schwarzkörperstrahlung, der sich mit steigender Temperatur zu kleineren Wellenlängen hin verschiebt (Wiensches Verschiebungsgesetz). Beide Effekte zusammen (Änderung der Reflexion und Ausnutzung der Verschiebung des Schwarzkörperspektrums) erzeugen eine reversible Änderung der Emissivität von $\varepsilon(25^\circ\text{C}) = 10.1\%$ auf $\varepsilon(200^\circ\text{C}) = 31.7\%$ (Absorber mit 260 nm FeS_x -Schichtdicke) bzw. von $\varepsilon(25^\circ\text{C}) = 33.1\%$ auf $\varepsilon(200^\circ\text{C}) = 55.7\%$ (Absorber mit 361 nm FeS_x -Schichtdicke).

Im Vergleich dazu erreichte der industriell hergestellte thermochrome VO_x -Absorber im Temperaturbereich zwischen 25°C und 200°C durch die Änderung der Reflexion im infraroten Spektralbereich eine reversible Emissivitätssteigerung von 10.5% auf 49.2%; gleichzeitig erhöhte sich der solare Absorptionsgrad von 94.2% auf 96.4%.

Die Kollektormodellierungen haben gezeigt, dass der dünnere (260 nm) thermochrome FeS_x -Absorber im Vergleich zum selektiven Standardabsorber mit einer geringen mittleren Standardabweichung von 0.7% einen vergleichbar hohen Wirkungsgrad im typischen Arbeitstemperaturbereich eines Solarkollektors (Fluidtemperatur zwischen 20 und 80°C) erreicht, jedoch gleichzeitig eine um ca. 20°C niedrigere Stagnationstemperatur von 169.9°C aufweist. Der dickere (361 nm) thermochrome FeS_x -Absorber zeigt dagegen im gesamten Temperaturbereich mit einer geringen mittleren Standardabweichung von 0.8% einen ähnlichen Verlauf der Wirkungsgradkennlinie wie der industriell hergestellte VO_x -Absorber. Auch die Stagnationstemperaturen des FeS_x -Absorbers (157.2°C) bzw. des VO_x -Absorbers (158.5°C) liegen beide auf einem ähnlichen Niveau und sind deutlich geringer als beim Standardabsorber mit 190°C .

Mit Hilfe von Systemsimulationen eines solarunterstützten, häuslichen Trinkwarmwassersystems ergab sich für die in dieser Arbeit entwickelten FeS_x -Absorber (260 nm)

9. Zusammenfassung

und FeS_x -Absorber (361 nm) sowie für den industriell hergestellten VO_x -Absorber eine prozentuale Erhöhung des jährlichen konventionellen Nachheizenergiebedarfs von entsprechend 2.4%, 10.6% und 7.5% im Vergleich zum Standardabsorber. Ebenfalls konnte durch solarthermische Systemsimulationen eines Einfamilienhauses mit solarer Raumheizungsunterstützung und Trinkwarmwasserbereitung beim FeS_x -Absorber (260 nm), beim FeS_x -Absorber (361 nm) sowie beim industriell hergestellten VO_x -Absorber eine Reduktion der jährlichen Stagnationshäufigkeit gegenüber einem Standardabsorber um entsprechend 27%, 68% sowie um 76% festgestellt werden. Neben der Leistungsfähigkeit in einem Heizungssystem spielen auch wirtschaftliche Faktoren eine zentrale Rolle. Vorteilhaft zu bewerten ist dabei der Produktionsprozess zur Herstellung eines FeS_x -Absorbers, der komplett bei Raumtemperatur abläuft und somit bei einer Inline-Abscheidung der Einzelschichten von Rolle zu Rolle entsprechende Heizbereiche entfallen. Hierdurch kann der Energieverbrauch, zusätzliche Kosten und Platz eingespart werden. Auch die Kosten und Verfügbarkeit der Rohstoffe sind vergleichsweise günstig, sodass eine industrielle Produktion eines thermochromen FeS_x -Absorbers aussichtsreich erscheint.

Insgesamt konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmals thermochrome Solarabsorber entwickelt werden, die über die Funktionsweise des Lambda/4-Konzeptes und unter Verwendung der Spacer-Materialien Ge bzw. Si in Kombination mit einer dünnen VO_2 -basierten Schicht eine hohe reversible temperaturabhängige Emissivität erreichen. Darüber hinaus ist es gelungen, mit Hilfe von amorphen FeS_x -Schichten erstmals thermochrome Solarabsorber zu entwickeln, die eine vergleichbar hohe Leistungsfähigkeit mit am Markt verfügbaren Solarabsorbern erzielen und gleichzeitig über eine reversible temperaturabhängige Emissivität einen wirksamen Überhitzungsschutz für den Einsatz in Solarkollektoren bieten.

A. Anhang

Lambda/4-Konzept

Probe	2 Θ [°]	2 Θ Al Lit.[46] [°]	2 Θ VO ₂ Lit.[44] [°]	I VO ₂ Lit.[44] [%]	2 Θ V ₂ O ₅ Lit.[45] [°]	I V ₂ O ₅ Lit.[45] [%]	2 Θ V ₆ O ₁₃ Lit.[47] [°]	I V ₆ O ₁₃ Lit.[47] [%]
6011_37 Ohne VO _x	38.41	38.47 (111)	-	-	-	-	-	-
	44.66	44.72 (020)	-	-	-	-	-	-
	65.09	65.09 (022)	-	-	-	-	-	-
6011_33 Mit VO _x	20.25	-	-	-	20.24 (010)	100	-	-
	21.52	-	-	-	21.67 (110)	32.1	21.20 (-202)	2.3
	27.76	-	27.41 (110)	100	-	-	27.25 (111)	4.6
	36.92	-	37.07 (101)	44.9	37.27 (410)	3	36.95 (-304)	3.2
	42.2	-	42.12 (111)	15	41.93 (120)	7.6	42.29 (402)	0.1
55.55	-	55.02 (211)	44.1	55.53 (012)	9.9	55.68 (-316)	0	
6011_22 Mit VO _x	20.16	-	-	-	20.24 (010)	100	-	-
	26.02	-	-	-	26.10 (101)	76.9	26.26 (-111)	3.2
	51.14	-	-	-	51.12 (002)	21.3	50.94 (121)	0.3
6011_24 Mit VO _x	20.25	-	-	-	20.24 (010)	100	-	-
	21.29	-	-	-	21.67 (110)	32.1	21.20 (-202)	2.3
	47.87	-	-	-	47.72 (320)	12.8	-	-

Tab. A.1.: Vergleich der gemessenen Röntgenreflexe mit bekannten Daten aus der Literatur zur Bestimmung der verschiedenen VO_x-Phasen.

FeSi_x-Schichten

2 Θ [°] Si-Subst.	2 Θ Lit. [°] Si [62]	2 Θ Lit. [°] Si [63]	2 Θ [°] RT / 500 °C	2 Θ [°] 300 °C / 500 °C	2 Θ [°] 300 °C / 550 °C (Co)	2 Θ Lit. [°] Fe _{15.36} Si ₃₂ [64]	2 Θ Lit. [°] Eisen Fe [61]
-	-	-	29.13	29.13	29.10	29.13 (220)	-
-	-	-	-	-	37.28	37.28 (113)	-
-	-	-	45.79	45.87	45.83	45.88 (331)	-
-	-	-	46.46	46.46	46.41	46.35 (040)	-
-	-	-	-	48.14	48.05	47.85 (041)	-
-	-	-	-	48.91	48.83	49.09 (511)	-
-	-	-	49.47	49.47	49.41	49.49 (422)	-
-	-	-	50.31	50.28	50.26	50.31 (332)	-
-	-	-	52.30	52.31	52.27	52.15 (042)	52.39 (020)
-	-	-	-	53.46	-	53.33 (512)	-
54.67	54.94 (020)	-	54.75	54.70	54.64	-	-
55.60	-	55.70 (131)	55.67	55.64	55.63	55.63 (242)	-
-	-	-	-	61.00	-	61.01 (151)	-
-	-	-	-	78.92	78.82	78.79 (515)	-
-	-	-	-	79.89	79.70	79.78 (262)	-

Tab. A.2.: Vergleich der gemessenen Röntgenreflexe von gesputterten FeSi_x-Schichten mit bekannten Daten aus der Literatur zur Identifizierung der FeSi₂-Phase.

A. Anhang

Probe	Steigung (300 - 500 K) [Ln($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)K $\cdot 10^{-3}$]	Y-Achsenabschnitt [Ln($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)]	Kor. R ²	E _B [meV]
5973_1_RT	-0.253 ± 0.004	6.37 ± 0.01	0.998	22 ± 1
5973_3_300 °C	-0.38 ± 0.01	6.38 ± 0.03	0.992	33 ± 1
5973_2_RT_500 °C	-0.25 ± 0.01	4.95 ± 0.03	0.984	22 ± 1
5973_4_300 °C_500 °C	-0.45 ± 0.02	3.77 ± 0.05	0.981	44 ± 2
5973_7_300 °C_550 °C_Co	-0.67 ± 0.01	3.58 ± 0.04	0.996	58 ± 2
5973_8_RT_Co_100 W FeSi ₂	-0.49 ± 0.01	5.47 ± 0.04	0.992	42 ± 1
5973_9_RT_Co_50 W FeSi ₂	-0.67 ± 0.01	4.20 ± 0.04	0.995	57 ± 1
5973_10_RT_Co_30 W FeSi ₂	-0.80 ± 0.02	3.32 ± 0.05	0.994	69 ± 2

Tab. A.3.: Ergebnisse der linearen Regressionen der spezifischen Leitfähigkeit verschiedener FeSi_x-Schichten aus Abbildung 5.4 und 5.5 inklusive berechneter Aktivierungsenergie E_B.

FeS_x-Schichten

Probe	Steigung (280 - 500 K) [Ln($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)K $\cdot 10^{-3}$]	Y-Achsenabschnitt [Ln($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)]	Kor. R ²	E _B [meV]
5926_33 (50 W)	-0.52 ± 0.02	6.03 ± 0.04	0.9898	45 ± 2
5926_32 (100 W)	-0.57 ± 0.01	6.35 ± 0.04	0.9926	49 ± 1
5926_30 (200 W)	-0.7 ± 0.02	6.54 ± 0.05	0.9931	60 ± 2
5926_31 (300 W)	-0.89 ± 0.01	6.45 ± 0.02	0.9989	76 ± 1
5926_34 (400 W)	-1.09 ± 0.02	6.76 ± 0.04	0.9976	94 ± 2
5926_35 (500 W)	-1.21 ± 0.02	7.26 ± 0.06	0.9962	104 ± 2
5926_3 (500 W, 250 °C)	-0.32 ± 0.01 (280 - 400 K)	5.47 ± 0.02	0.9978	28 ± 1

Tab. A.4.: Ergebnisse der linearen Regressionen der spezifischen Leitfähigkeit verschiedener FeS_x-Schichten aus Abbildung 6.8 und 6.9 inklusive berechneter Aktivierungsenergie E_B.

2 θ [°] RT/500	2 θ [°] 250/500	2 θ [°] RT/400	2 θ [°] 250/400	2 θ [°] RT/350	2 θ [°] 250/350	2 θ _{Lit.} [°] Pyrit [90]	2 θ _{Lit.} [°] Markasit [89]	2 θ _{Lit.} [°] FeS [88]	2 θ [°] Si-Subst.
28.53	28.54	28.52	28.52	28.5	28.5	28.52 (111)	-	-	-
-	-	-	-	30.36	30.3	-	-	29.93 (100)	-
33.05	33.05	33.05	33.04	33.05	33.05	33.05 (020)	33.00 (020)	-	-
37.09	37.1	37.09	37.09	37.08	37.05	37.08 (021)	37.25 (111)	-	-
-	-	38.97	38.9	-	38.9	-	38.87 (120)	-	-
40.78	40.78	40.75	40.77	40.7	40.7	40.77 (121)	40.58 (200)	-	-
47.45	47.46	47.45	47.47	47.43	47.52	47.43 (022)	47.54 (121)	-	-
-	-	52.16	52.04	-	52.07	-	52.00 (211)	-	-
54.25	54.26	54.27	54.00	54.18	54.0	-	54.13 (002)	-	54.67
56.25	56.23	56.21	56.24	56.38	56.32	56.28 (131)	-	-	55.6
59.05	59.07	58.98	59.0	-	-	59.02 (222)	-	-	-
61.71	61.75	61.71	61.69	-	61.64	61.69 (023)	61.75 (131)	-	-
64.35	64.28	64.30	64.31	64.31	64.3	64.29 (132)	-	64.47 (201)	-

Tab. A.5.: Vergleich der gemessenen Röntgenreflexe aus Abbildung 6.16 mit bekannten Daten aus der Literatur zur Bestimmung der verschiedenen FeS_x-Phasen.

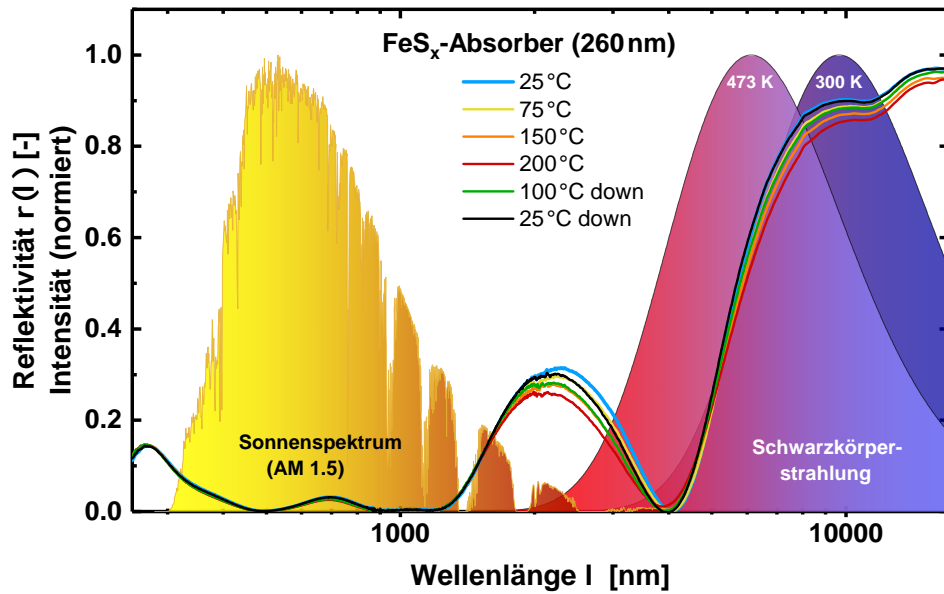
Probe	Steigung (280 - 500 K) [Ln($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)K · 10 ⁻³]	Y-Achsenabschnitt [Ln($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)]	Kor. R ²	E _B [meV]
5826_18_250 °C_350 °C	-0.105 ± 0.002	6.71 ± 0.01	0.9969	9.0 ± 0.2
5826_19_250 °C_400 °C	-0.158 ± 0.002	5.02 ± 0.01	0.9986	13.6 ± 0.2
5826_20_250 °C_500 °C	-0.41 ± 0.01	2.93 ± 0.02	0.9946	35 ± 1
5826_7_RT_350 °C	-0.180 ± 0.002	6.53 ± 0.02	0.9984	15.5 ± 0.2
5826_8_RT_400 °C	-0.407 ± 0.01	3.94 ± 0.02	0.9979	35 ± 1
5826_9_RT_500 °C	-0.431 ± 0.01	3.20 ± 0.03	0.9913	37 ± 1

Tab. A.6.: Ergebnisse der linearen Regressionen der spezifischen Leitfähigkeit verschiedener sulfurisierter FeS_x-Schichten aus Abbildung 6.20 inklusive berechneter Aktivierungsenergie E_B.

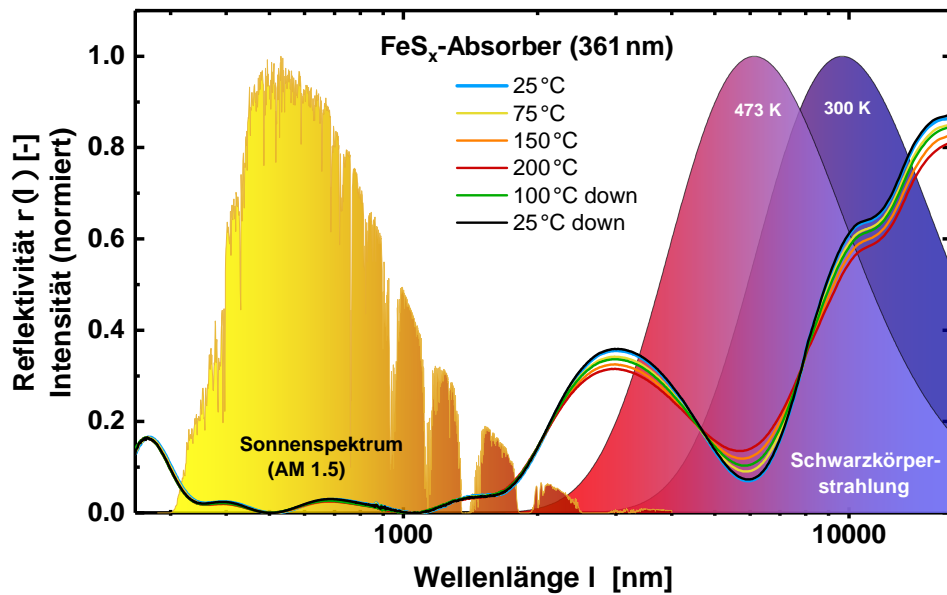
2 Θ [°] FeS _x co. Fe	2 Θ _{Lit.} [°] Pyrit [90]	2 Θ _{Lit.} [°] Troilit [92]	2 Θ _{Lit.} [°] Fe ₂ S ₂ [88]	2 Θ _{Lit.} [°] Fe [91]	2 Θ _{Si-Subst.} [°]
28.16	28.52 (111)	-	-	-	-
30.83	-	30.87 (004)	31.01 (002)	-	-
34.26	-	34.27 (112)	-	-	-
35.04	-	35.34 (200)	-	-	-
35.91	-	35.68 (104)	-	-	-
37.12	37.08 (021)	-	-	-	-
42.51	-	42.60 (203)	-	42.53 (111)	-
44.27	-	43.93 (114)	-	-	-
47.03	-	47.06 (006)	-	-	-
47.44	47.43 (022)	47.35 (210)	-	-	-
48.09	-	48.03 (211)	-	-	-
52.70	-	-	-	-	-
53.31	53.45 (031)	53.28 (213)	53.13 (110)	-	-
54.77	-	54.79 (301)	-	-	54.67 & 55.6
71.77	71.79 (410)	-	-	-	-

Tab. A.7.: Vergleich der gemessenen Röntgenreflexe der co-gesputterten FeS_x-Schicht aus Abbildung 6.24 mit bekannten Daten aus der Literatur zur Bestimmung der FeS_x-Phasen.

FeS_x-Absorber



(a)



(b)

Abb. A.1.: Temperatur auf- und abwärts gemessene Reflexionsspektren des FeS_x-Absorbers (260 nm) (a) bzw. des FeS_x-Absorbers (361 nm) (b) in Abhängigkeit der Wellenlänge. Im kalten Zustand liegt das Minimum der Reflexionskurve in (a) bei 4 μm am Rand bzw. in (b) bei 5.9 μm leicht innerhalb der Schwarzkörperstrahlung für 300 K. Im heißen Zustand liegt das Minimum bei beiden deutlich innerhalb der Schwarzkörperstrahlung für 473 K.

Vergleich mit einem industriellen hergestellten VO_x -Absorber

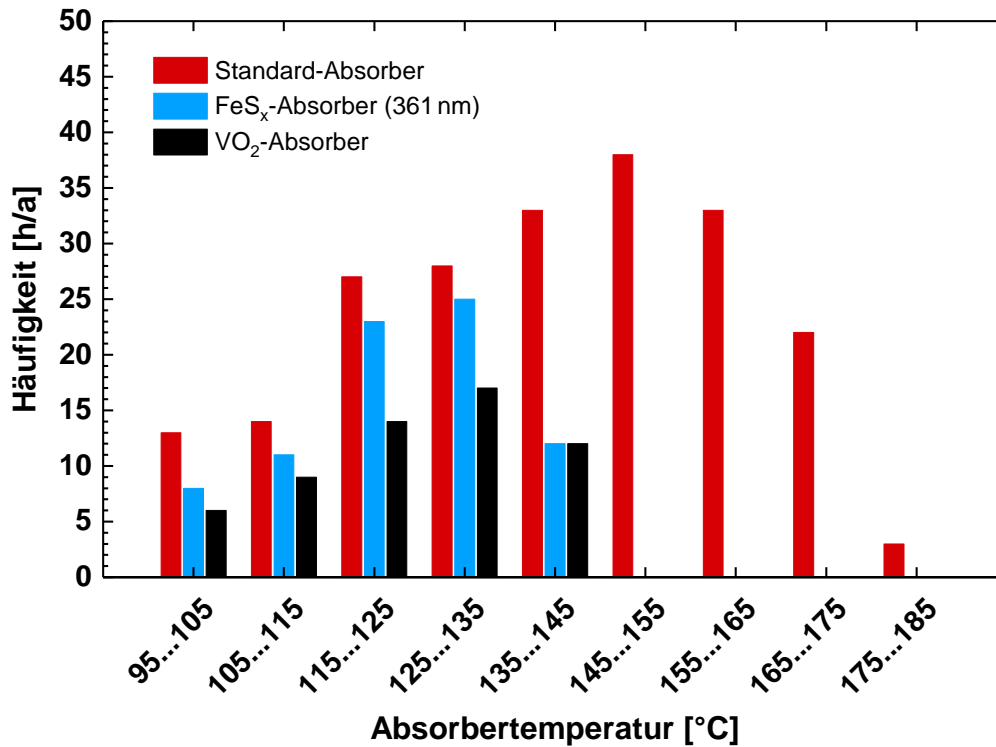


Abb. A.2.: Häufigkeitsverteilung der Absorbtemperaturen ($> 95 \text{ }^\circ\text{C}$) für den industriell hergestellten thermochromen Absorber auf VO_2 -Basis aus der aktuellen Produktion (12/2018), den thermochromen FeS_x -Absorber und den Standard-Absorber. Simuliert wurde ein Einfamilienhaus mit solarer Raumheizungsunterstützung und Trinkwarmwasserbereitung bei einem täglichen Zapfvolumen von 100 L am Standort Würzburg.

Literaturverzeichnis

- [1] B. J. Brinkworth: „*Solar energy*“, Nature, vol. 249, pp. 726–729, 1974.
- [2] C. E. Kennedy: „*Review of Mid- to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials*“, Technical Report, National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado (US), 2002.
- [3] G. A. Niklasson and C. G. Granqvist: „*Review: Surfaces for selective absorption of solar energy: an annotated bibliography 1955-1981*“, Journal of Materials Science, vol. 18, pp. 3475–3534, 1983.
- [4] Karl W. Böer: „*Advances in Solar Energy: An Annual Review of Research and Development*“, vol. 3, American Solar Energy Society and Plenum Press, 1986.
- [5] S. Föste: „*Flachkollektor mit selektiv beschichteter Zweischeibenverglasung*“, Dissertation Fakultät für Maschinenbau, Leibniz Universität Hannover, 2013.
- [6] S. Müller, R. Reineke-Koch, F. Giovannetti und B. Hafner: *Experimental Investigations on the Stagnation Behavior of Thermochromic Flat Plate Collectors*, International Solar Energy Society, Conference Proceedings EuroSun, 2018.
- [7] J. Scheuren, W. Eisenmann: *Stagnationsuntersuchungen in den Kollektorkreisen hochdimensionierter großer thermischer Solaranlagen*, Abschlussbericht, FKZ: 0329268A, ISFH, 2007.
- [8] E. Frank, M. Mauthner und S. Fischer: *Overheating prevention and stagnation handling in solar process heat applications*, Technical Report of IEA SHC Task 49 A.1.2, 2015.
- [9] B. Schiebler, F. Giovannetti, W. Schaffrath und S. Jack: *Kostengünstige und zuverlässige Solarsysteme durch neuartige Wärmerohr-Kollektoren*, Abschlussbericht, FKZ: 0325550A-C, ISFH, 2018.

- [10] M. Sharma, M. Whaley, J. Chamberlain, T. Oswald, R. Schroden, A. Graham, M. Barger, B. Richey: *Evaluation of thermochromic elastomeric roof coatings for low-slope roofs*, Energy and Buildings, vol. 155, pp. 459-466, 2017.
- [11] D. Merics, A. Didelot, F. Capon, J. F. Pierson, B. Hafner, A. Pazidis, S. Föste and R. Reineke-Koch: *„Innovative smart selective coating to avoid overheating in highly efficient thermal solar collectors“*, Energy Procedia, vol. 91, pp. 84-93, 2016.
- [12] A. Pazidis: *„Thermochrome Schichten für Solarabsorber“*, Dissertation Fakultät für Mathematik und Physik, Leibniz Universität Hannover, April 2016.
- [13] X.Wang, Y.Cao, Y. Zhang, L. Yan, Y. Li: *„Fabrication of VO₂-based multilayer structure with variable emittance“*, Applied Surface Science, vol. 344, pp. 230-235, 2015.
- [14] A. Pazidis, R. Reineke-Koch: *„Thermochromic effect with semiconducting layers“*, Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 143, pp. 557–560, 2015.
- [15] H.D. Baehr und K. Stephan: *„Wärme- und Stoffübertragung“*, 10. Auflage, Springer Vieweg Verlag, 2019.
- [16] American National Standards Institute: *„ISO 9050:2003: Glass in building – Determination of light transmittance, solar direct transmittance, total solar energy transmittance, ultraviolet transmittance and related glazing factors“*, 2nd Edition, 2003.
- [17] R. J. D. Tilley: *„Colour and the Optical Properties of Materials: An Exploration of the Relationship Between Light, the Optical Properties of Materials and Colour“*, John Wiley & Sons, Ltd., Publication, 2011.
- [18] Standards Australia (ISO technical committees ISO/TC 180 Solar energy): *„ISO 22975-3:2014: Solar energy – Collector components and materials – Part 3: Absorber surface durability“*, Edition 1, 2014.
- [19] Olaf Stenzel: *„Das Dünnschichtspektrum: Ein Zugang von Grundlagen zur Spezialliteratur“*, 1. Auflage, Akademie Verlag, Berlin, 1996.
- [20] Rudolf Gross und Achim Marx: *„Festkörperphysik“*, 3. Auflage, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, 2018.

- [21] Siegfried Hunklinger: „*Festkörperphysik*“, 2. Auflage, Oldenbourg Verlag, München, 2009.
- [22] Dreebit GmbH: „*Bedienungsanleitung: Beschichtungsanlage Magnetron-Sputtern*“, Version 1, Großröhrsdorf, 2017 (mit freundlicher Genehmigung der Dreebit GmbH).
- [23] F. M. Smits: *Measurement of sheet resistivities with the four-point probe*, The Bell System Technical Journal, 1958.
- [24] Dreebit GmbH: „*Bedienungsanleitung: Beschichtungsanlage PECVD*“, Version 1, Großröhrsdorf, 2017 (mit freundlicher Genehmigung der Dreebit GmbH).
- [25] WebElements: „*The periodic table of elements*“, www.webelements.com, aufgerufen am 12.09.2019.
- [26] Veeco Instruments Inc.: „*Dektak 150 Surface Profiler User´s Manual*“, Revision A, USA, 2007.
- [27] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig, C. E. Lyman, C. Fiori and E. Lifshin: „*Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists*“, Second Edition, Plenum Press, New York and London, 1992.
- [28] B. Hafner: „*Scanning Electron Microscopy Primer*“, Characterization Facility, University of Minnesota-Twin Cities, pp. 1-29, 2007.
- [29] R. Schmitt: „*Scanning Electron Microscope*“, veröffentlicht in: S. Chatti , L. Laperrière, G.Reinhart, T. Tolio: „*CIRP Encyclopedia of Production Engineering*“, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2019.
- [30] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer. H. Behnken und C. Genzel: „*Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*“, 3. Auflage, Springer Spektrum Verlag, 2019.
- [31] Arnold C. Vermeulen: „*The Sensitivity of Focusing, Parallel Beam and Mixed Optics to Alignment Errors in XRD Residual Stress Measurements*“, Materials Science Forum, vols. 490-491, pp. 131-136, 2005.

- [32] S. Gražulis, A. Daškevič, A. Merkys, D. Chateigner, L. Lutterotti, M. Quirós, N. R. Serebryanaya, P. Moeck, R. T. Downs and A. LeBail: „*Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration*“, Nucleic Acids Research 40, D420-D427, 2012.
- [33] Agilent Technologies Inc.: „*AGILENT DIFFUSE REFLECTANCE ACCESSORIES (DRAs) FOR THE CARY 4000/5000/6000i UV-VIS-NIR SPECTROPHOTOMETERS*“, Produktbroschüre, USA, 2013. https://www.agilent.com/cs/library/flyers/public/5991-1717EN_PromoFlyer_UV_DRA.pdf, aufgerufen am 28.04.2020.
- [34] Hiroyuki Fujiwara: „*Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*“, John Wiley & Sons Ltd. Verlag, 2007.
- [35] Jürgen Bauch und Rüdiger Rosenkranz: „*Physikalische Werkstoffdiagnostik: Ein Kompendium wichtiger Analytikmethoden für Ingenieure und Physiker*“, Springer Vieweg Verlag, Berlin, 2017.
- [36] Michel Reifenrath: „*Entwicklung einer LabVIEW-Steuerung für temperaturabhängige Messungen der elektrischen Leitfähigkeit im Bereich von 80 K bis 500 K und Untersuchung thermochromer Absorberschichten*“, Bachelorarbeit, Leibniz Universität Hannover, 2018.
- [37] F. J. Morin: „*Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature*“, Physical Review Letters, vol. 3, no. 1, pp. 34-36, 1959.
- [38] S.-Y. Li, N. R. Mlyuka, D. Primetzhofer, A. Hallén, G. Possnert, G. A. Niklasson and C. G. Granqvist: „*Bandgap widening in thermochromic Mg-doped VO₂ thin films: Quantitative data based on optical absorption*“, Applied Physics Letters, vol. 103, issue 16, 2013.
- [39] M. K. Dietrich, B. G. Kramm, M. Becker, B. K. Meyer, A. Polity and P. J. Klar: „*Influence of doping with alkaline earth metals on the optical properties of thermochromic VO₂*“, Journal of Applied Physics, vol. 117, issue 18, 2015.
- [40] A. Krammer, A. Magrez, W. A. Vitale, P. Mocny, P. Jeanneret, E. Guibert, H. J. Whitlow, A. M. Ionescu and A. Schüler: „*Elevated transition temperature in Ge doped VO₂ thin films*“, Journal of Applied Physics, vol. 122, issue 4, 2017.

- [41] A. Hendaoui, N. Émond, M. Chaker and Émile Haddad: „*Highly tunable-emittance radiator based on semiconductor-metal transition of VO₂ thin films*“, Applied Physics Letters, vol. 102, issue 6, 2013.
- [42] A. Hendaoui, N. Émond, S. Dorval, M. Chaker and Émile Haddad: „*VO₂-based smart coatings with improved emittance-switching properties for an energy-efficient near room-temperature thermal control of spacecrafts*“, Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 117, pp. 494-498, 2013.
- [43] Friedrich Ostermann: „*Anwendungstechnologie Aluminium*“, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2007.
- [44] S. V. Ovsyannikov, Y. G. Zainulin, N. I. Kadyrova, A. P. Tyutyunnik, A. S. Semenova, D. Kasinathan, A. A. Tsirlin, N. Miyajima, A. E. Karkin: „*New Antiferromagnetic Perovskite CaCo₃V₄O₁₂ Prepared at High-Pressure and High-Temperature Conditions*“, Inorganic Chemistry, vol. 52, pp. 11703-11710, 2013. (COD database code: 4336391)
- [45] V. Shklover, T. Haibach, F. Nesper Ried, P. Novák: „*Crystal Structure of the Product of Mg²⁺ Insertion into V₂O₅ Single Crystals*“, Journal of Solid State Chemistry, vol. 123, issue 2, pp. 317-323, 1996. (COD database code: 9012220)
- [46] R. W. G. Wyckoff: „*Crystal Structures*“, vol. 1, 2nd edition, New York, 1963. (COD database code: 9008460)
- [47] J. Höwing, T. Gustafsson, J. O. Thomas: „*Low-temperature structure of V₆O₁₃*“, Acta Crystallographica Section B, vol. 59, p. 747-752, 2003. (COD database code: 2104009)
- [48] B. Viswanath, C. Ko, Z. Yang, and S. Ramanathan: „*Geometric confinement effects on the metal-insulator transition temperature and stress relaxation in VO₂ thin films grown on silicon*“, Journal of Applied Physics, vol. 109, pp. 063512-1 – 063512-7, 2011.
- [49] J. Narayana and V. M. Bhosle: „*Phase transition and critical issues in structure-property correlations of vanadium oxide*“, Journal of Applied Physics, vol. 100, issue 103524, 2006.

- [50] S. Müller, F. Giovannetti, R. Reineke-Koch, O. Kastner, B. Hafner: „*Simulation study on the efficiency of thermochromic absorber coatings for solar thermal flat-plate collectors*“, Solar Energy, vol. 188, pp. 865-874, 2019.
- [51] V. E. Borisenko: „*Semiconducting Silicides*“, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000.
- [52] M. C. Bost and J. E. Mahan: „*Optical properties of semiconducting iron disilicide thin films*“, Journal of Applied Physics, vol. 58, no. 7, 1985.
- [53] M. Komabayashi, K. Hijikata and S. Ido: „*Change of Structure and Electrical Properties of FeSi₂ Thin Film during Annealing*“, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 30, no. 3, pp. 563-566, 1991.
- [54] S. L. Liew, Y. Chai, H. R. Tan, J. P. Y. Tan, D. H. L. Seng, D. M. Y. Lai, C. T. Chua and D. Z. Chi: „*Thin Film Polycrystalline β -FeSi₂/Si Heterojunction Solar Cells via Al Incorporation and Rapid Thermal Processing*“, Energy Procedia, vol. 15, pp. 305-311, 2012.
- [55] Y. Kaneko, M. Suzuki, K. Nakajima, K. Kimura, K. Akiyama, K. Harutsugu, H. Wakabayashi and T. Makino: „*Antireflection coatings with FeSi₂ layer: Application to spectrally selective infrared emitter*“, Physics Procedia, vol. 11, pp. 71-74, 2011.
- [56] S. Basu, A. Datta and S. Kal: „*Optical characterizations of semiconducting β -FeSi₂ films prepared by thermal annealing*“, COMMAD 2000 Proceedings, Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices, Bundoora, Victoria, Australia, pp. 375-378, 2000.
- [57] D. H. Tassis, C. L. Mitsas, T. T. Zorba, C. A. Dimitriadis, O. Valassiades, D. I. Siapkas, M. Angelakeris, P. Pouloupoulos, N. K. Flevaris, and G. Kiriakidis: „*Infrared spectroscopic and electronic transport properties of polycrystalline semiconducting FeSi₂ thin films*“, Journal of Applied Physics, vol. 80, no. 2, pp. 962-968, 1996.
- [58] M. C. Bost and J. E. Mahan: „*A clarification of the index of refraction of beta-iron disilicide*“, Journal of Applied Physics, vol. 64, no. 4, pp. 2034-2037, 1988.

- [59] L. Hong, P. Hongbin, Z. Chunlei and C. Zhiming: „ β -FeSi₂ films prepared on 6H-SiC substrates by magnetron sputtering“, Journal of Semiconductors, vol. 36, no. 6, 2015.
- [60] S. J. Clark, H. M. Al-Allak, S. Brand and R. A. Abram: „Structure and electronic properties of FeSi₂“, Physical Review B, vol. 58, no. 16, 1998.
- [61] Y. Nishihara, Y. Nakajima, A. Akashi, N. Tsujino, E. Takahashi, K. Funakoshi, Y. Higo: „Isothermal compression of face-centered cubic iron“, American Mineralogist, vol. 97, issue 8-9, pp. 1417-1420, 2012. (COD database code: 9016277)
- [62] S. J. Duclos, Y. K. Vohra, A. L. Ruoff: „hcp-to-fcc transition in silicon at 78 GPa and studies to 100 GPa Locality: synthetic Sample: at P = 87 GPa“, Physical Review Letters, vol. 58, pp. 775-777, 1987. (COD database code: 9012724)
- [63] K. Lejaeghere, V. Van Speybroeck, G. Van Oost, S. Cottenier: „Error Estimates for Solid-State Density-Functional Theory Predictions: An Overview by Means of the Ground-State Elemental Crystals“, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, vol. 39, no. 1, 2014. (COD database code: 1512541)
- [64] G. Li, N. Sh, M. Xiong, Z. Ma, W. Bai, Q. Fang: „Rietveld structure refinement of new mineral luobusaite (beta-FeSi₂)“, Journal of Mineralogy and Petrology, vol. 27, pp. 1-5, 2007. (COD database code: 9016605)
- [65] H. Kakemoto, T. Higuchi, H. Shibata, S. Wada and T. Tsurumi: „Structural and transport properties of β -FeSi₂ [1 0 0] oriented thin film on Si(0 0 1) substrate“, Journal of Crystal Growth, vol. 301–302, pp. 400–403, 2007.
- [66] D. Santamaria-Perez, J. Nuss, J. Haines, M. Jansen, A. Vegas: „Iron silicides and their corresponding oxides: a high-pressure study of Fe₅Si₃“, Solid State Sciences, vol. 6, pp. 673-678, 2004. (COD database code: 9016009)
- [67] John A. Thornton: „Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings“, Journal of Vacuum Science and Technology, vol. 11, no. 666, 1974.
- [68] Y. Chen, Z. Peng, Y. Guo, S. Guan and X. Fu: „Novel self-supported MoS₂/FeS₂ nanocomposite as an excellent electrocatalyst for hydrogen evolution“, Solid State Sciences, vol. 101, pp. 1-7, 2020.

- [69] S.-Y. Huang, D. Sodano, T. Leonard, S. Luiso and P. S. Fedkiw: „*Cobalt-Doped Iron Sulfide as an Electrocatalyst for Hydrogen Evolution*“, Journal of The Electrochemical Society, vol. 164, no. 4, pp. F276-F282, 2017.
- [70] Yu. V. Polishchuka, E. M. Shembela, Yu. M. Volkovichc, D. Reisnerd and A. Yu. Volkovichc: „*Synthesized nanostructured FeS₂ for Li-batteries application. Influence of Microstructure*“, Materials Today: Proceedings 6, pp. 48–55, 2019.
- [71] C. Wadia, A.P. Alivisatos and D.M. Kammen: „*Materials Availability Expands the Opportunity for Large-Scale Photovoltaics Deployment Environmental Science & Technology*“, vol. 43, pp. 2072–2077, 2009.
- [72] H. Qin, J. Jia, L. Lin, H. Ni, M. Wang, L. Meng: „*Pyrite FeS₂ nanostructures: Synthesis, properties and applications*“, Materials Science and Engineering: B, vol. 236–237, pp. 104-124, 2018.
- [73] Z. Guo , F. Yu , Z. Chen , Z. Shi , J. Wang and X. Wang: „*Stabilized Mo₂S₃ by FeS₂ based porous solar evaporation systems for highly efficient clean freshwater collection*“, Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 211, no. 110531, 2020.
- [74] P. Xiao, X.-L. Fan, L.-M. Liu and W.-M. Lau: „*Band gap engineering of FeS₂ under biaxial strain: a first principles study*“, Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 16, pp. 24466-24472, 2014.
- [75] A. M. Paca and P. A. Ajibade: „*Synthesis, Optical and Structural Studies of Iron Sulfide Nanoparticles and Iron Sulfide Hydroxyethyl Cellulose Nanocomposites from Bis-(Dithiocarbamate)Iron(II) Single-Source Precursors*“, Nanomaterials, vol. 8, no. 187, pp. 1-13, 2018.
- [76] B. Predel, (Ed: O. Madelung): *Landolt-Börnstein: „Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys: Dy-Er ... Fr-Mo*“, New Series IV/5E, 1995.
- [77] K. J. Andersson, H. Ogasawara, D. Nordlund, G. E. Brown, and A. Nilsson: „*Preparation, Structure and Orientation of Pyrite FeS₂ 100 Surfaces: Anisotropy, Sulfur Monomers, Dimer Vacancies and a Possible FeS Surface Phase*“, Journal of Physical Chemistry C, vol. 118, pp. 21896-21903, 2014.

- [78] H. King and C. Prewitt: „*High-Pressure and High-Temperature Polymorphism of Iron Sulfide (FeS)*“, Acta Crystallographica Section B, vol. B38, pp. 1877–1887, 1982.
- [79] U. Terranova and N. H. de Leeuw: „*Phase stability and thermodynamic properties of FeS polymorphs*“, Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 111, pp. 317–323, 2017.
- [80] J. M. D. Coey, H. Roux-Buisson and R. Brusetti: „*Metal-non metal transitions in transition metal compounds. The electronic phase transitions in FeS and NiS*“, Journal de Physique Colloques, vol. 37 (C4), pp. C4-1 - C4-10, 1976.
- [81] Ganhua Fu: „*Metal-Semiconductor Transition Materials: FeS and VO₂ Thin Films by RF Reactive Sputtering*“, Dissertation, I. Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität Gießen, Juni 2007.
- [82] A. M. Karguppikar and A . G. Vedeshwar: „*Electrical and Optical Properties of Natural Iron Pyrite (FeS₂)*“, physica status solidi (a), vol. 109, pp. 549-558, 1988.
- [83] S. Uchiyama, Y. Ishikawa, T. Doe and Y. Uraoka: „*Evaluation of band structure and conductive property of iron pyrite (FeS₂) thin film deposited by spin-coating*“, 2015 IEEE International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai (IM-FEDK), pp. 28-29, 2015.
- [84] R.H. Misho and W.A. Murad: „*Band gap measurements in thin films of hematite Fe₂O₃, pyrite FeS₂ and troilite FeS prepared by chemical spray pyrolysis*“, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 27, pp. 335-345, 1992.
- [85] M. S. Seehra and S. S. Seehra: „*Temperature dependence of the band gap of FeS₂*“, Physical Review B, vol. 19, no. 12, pp. 6620-6621, 1979.
- [86] I. J. Ferret, D. M. Nevskaiia, C. de las Heras and C. Sanchez: „*About the band gap nature of FeS₂ as determined from optical and photoelectrochemical measurements*“, Solid State Communications, vol. 74, no. 9, pp. 913-916, 1990.
- [87] R. W. G. Wyckoff: „*Crystal Structures*“, Second edition, vol. 1, pp. 7-83, 1963. (COD database code: 9008537)

- [88] Jian-Min Shen and Yi-Tao Feng: „*Formation of Flower-Like Carbon Nanosheet Aggregations and Their Electrochemical Application*“, Journal of Physical Chemistry C, vol. 112, pp. 13114-13120, 2008. (COD database code: 1504400)
- [89] G. Brostigen, A. Kjekshus, C. Romming, „*Acta Chemica Scandinavica*“, (1-27, 1973-42, 1988), vol. 27, pp. 2791-2796, 1973. (COD database code: 5000037)
- [90] P. Bayliss: „*Crystal structure refinement of a weakly anisotropic pyrite cubic model*“, American Mineralogist, vol. 62, pp. 1168-1172, 1977. (COD database code: 9000594)
- [91] Z. S. Basinski, W. Hume-Rothery, A. L. Sutton: „*The lattice expansion of iron Locality: synthetic Sample: at $T = 1661\text{ K}$* “, Proceedings of the Royal Society of London A, vol. 229, pp. 459-467, 1955. (COD database code: 9012714)
- [92] H. E. King and C. T. Prewitt: „*High-pressure and high-temperature polymorphism of iron sulfides (FeS) Sample: $T = 294\text{ K}$, $P = 3.33\text{ GPa}$* “, Acta Crystallographica, Section B, vol. 38, pp. 1877-1887, 1982. (COD database code: 9007652)
- [93] L. Meng and M. S. Liu: „*Thin pyrite (FeS₂) films prepared by thermal-sulfurating iron films at various temperatures*“, Materials Science and Engineering, vol. B60, pp. 168–172, 1999.
- [94] K. Ellmer, D. Lichtenberger, A. Ennaoui, C. Hopfner, S. Fiechter, H. Tributsch: „*Comparison of structural, optical and electrical properties of pyrite (FeS₂) layers prepared by MOCVD (normal and low pressure) and reactive magnetron sputtering*“, Conference Record of the Twenty Third IEEE Photovoltaic Specialists Conference, No. 93, pp. 535-538, 1993.
- [95] P.G. Coombs and Z.A. Munir: „*The Mechanism of Oxidation of Ferrous Sulfide (FeS) Powders in the Range of 648 to 923 K*“, Metallurgical Transactions B, vol. 20 B, pp. 661-670, 1989.
- [96] Deutsches Patent- und Markenamt: „*Offenlegungsschrift mit der Bezeichnung: Verbundmaterial für einen Solarkollektor*“, Patentnr.: DE 10 2018 101 770 A1 2019.08.01, Anmelder: Alanod GmbH & Co. KG, Erfinder: Peros, Dimitros, Offenlegungstag: 01.08.2019.

- [97] S. Föste, A. Pazidis, R. Reineke-Koch, B. Hafner, D. Mercks, C. Delord: „*Flat plate collectors with thermochromic absorber coatings to reduce loads during stagnation*“, Energy Procedia, vol. 91, pp. 42-48, 2016.
- [98] R. Heimrath, M. Haller: „*Project Report A2 of Subtask A: The Reference Heating System, the Template Solar System*“, a Report of IEA SHC – Task 32, Solar Heating and Cooling Programme, International Energy Agency, 2007.
- [99] DESTATIS (Statistisches Bundesamt): „*Daten zur Energiepreisentwicklung - lange Reihen bis August 2019*“, <https://www.destatis.de/DE/Themen/Wirtschaft/Preise/Publikationen/Energiepreise/energiepreisentwicklung-pdf-5619001.html>, aufgerufen am 11.10.2019.
- [100] S. Müller, A. Dittrich, R. Reineke-Koch, F. Giovannetti, B. Hafner: „*Thermochrome Absorberbeschichtungen für solarthermische Kollektoren - Stand der Technik, Schichtentwicklung und Systembewertung* -“, Tagungsband Regenerative Energietechnik-Konferenz in Nordhausen, pp. 15 - 26, 2018.

Publikationsliste

Teile dieser Arbeit sind bereits in mehreren der folgenden Publikationen veröffentlicht worden:

Publikationen in begutachteten Fachzeitschriften:

- A. Dittrich, C. Xu, F. Heinemeyer and R. Reineke-Koch: „*Realization of a cost-effective thermochromic solar absorber with a high emissivity change based on VO₂ and an infrared transparent intermediate layer*“, submitted to AIP Advances (September, 2021).
- A. Dittrich, F. Heinemeyer, C. Xu and R. Reineke-Koch: „*Thermochromic FeS_x based absorber coating for solar thermal applications*“, Solar Energy Materials & Solar Cells, in preparation.
- C. Xu, F. Heinemeyer, A. Dittrich, C. Bäumer and R. Reineke-Koch: „*In situ spectroscopic ellipsometry as a pathway toward achieving VO₂ stoichiometry for amorphous vanadium oxide with magnetron sputtering*“, AIP Advances, vol. 11, no. 035126, 2021.

Publikationen im Rahmen einer Konferenz:

- S. Müller, A. Dittrich, R. Reineke-Koch, F. Giovannetti, B. Hafner: „*Thermochrome Absorberbeschichtungen für solarthermische Kollektoren - Stand der Technik, Schichtentwicklung und Systembewertung* -“, Tagungsband Regenerative Energietechnik-Konferenz in Nordhausen, pp. 15 - 26, 2018.

Sonstige Publikationen in begutachteten Fachzeitschriften:

- C. Klamt, A. Dittrich, B. Jaquet, C. Eberl, F. Döring and H.-U. Krebs: „*Largest possible deviations from stoichiometry transfer during pulsed laser deposition*“, Applied Physics A, vol. 122, no. 701, 2016.

- A. Dittrich, C. Eberl, S. Schlenkrich, F. Schlenkrich, F. Döring and H.-U. Krebs: „*Drastic deviations from stoichiometry transfer during pulsed laser deposition*“, Applied Physics A, vol. 122, no. 301, 2016.
- A. Dittrich, T. Fricke-Begemann and J. Ihlemann: „*Laser Fabrication of Silica Gratings by Ablation and Modification of Silicone Films*“, Physics Procedia, vol. 56, pp. 927-932, 2014.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich maßgeblich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

In besonderem Maße möchte ich mich bei Prof. Dr. Jan Schmidt für die Betreuung der Doktorarbeit und für die Übernahme des Referates bedanken.

Mein Dank gebührt außerdem Prof. Dr.-Ing. Stephan Kabelac und Prof. Dr. Günter Bräuer für die sehr freundliche Übernahme des Koreferates. Auch danke ich Prof. Dr. Holger Frahm für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ein besonderer Dank gilt allen Institutsmitarbeiter*innen des ISFH für die kollegiale und konstruktive Arbeitsatmosphäre.

Insbesondere möchte ich mich bei den Kolleg*innen meiner Arbeitsgruppe Rolf Reineke-Koch, Christine Hein, Frank Heinemeyer, Sebastian Müller und Chencheng Xu für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken. Die hilfreichen Diskussionen und Ratschläge, die man sich zu jeder Zeit einholen konnte, sorgten für helle Momente. Auch durch die individuelle und sehr persönliche Betreuung habe ich mich sehr wohlgeföhlt. Vielen Dank euch dafür!

Ein großes Dankeschön gilt ebenfalls den Kolleg*innen Sören Schäfer, Valeriya Titova, Christina Hollemann, Catherin Gemmel, Lasse Nasebandt, Philip Jäger, Boris Veith-Wolf und Michael Rienäcker, die zu jeder Zeit mit nützlichen Ratschlägen und Tipps bei jeglicher Art von Problemen weiterhelfen konnten und für schöne und lustige Momente gesorgt haben.

Mein Dank gebührt außerdem Michel Reifenrath, Oliver Lange und Franziska Schulte für die tatkräftige Unterstützung bei den Laborarbeiten.

Weiterhin möchte ich mich bei den Mitarbeiter*innen unseres Projektpartners der Firma Vissmann Werke GmbH & Co KG Aurélien Didelot, Nicolas Portha, Corinna Leonhardt und Bernd Hafner sehr herzlich für die sehr konstruktive Zusammenarbeit im Rahmen des Projektes ProTASK (Förderkennzeichen: 0325858B) bedanken. Ganz herzlich möchte ich mich auch bei meiner Familie bedanken, die mich in allen Lebenslagen kräftig unterstützt hat. Vor allem möchte ich mich bei meiner Frau

Heike bedanken, die für eine andauernde Unterstützung und Motivation während meine Doktorarbeitsphase gesorgt hat und immer für mich da ist.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Arne Dittrich
Geburtsdatum: 16.10.1989
Geburtsort: Aurich

Studium der Physik:

Seit 03.2016 Promotionsstudium an der Leibniz Universität Hannover, Institut für Solarenergieforschung GmbH, Hameln/Emmerthal

10.2013 – 11.2015 Masterstudium Physik an der Georg-August-Universität Göttingen mit dem Schwerpunkt Festkörper- und Materialphysik, Abschluss: Master of Science

04.2010 – 10.2013 Bachelorstudium Physik an der Georg-August- Universität Göttingen, Abschluss: Bachelor of Science

Schulische Ausbildung:

07.2009 – 04.2010 Zivildienst als ausgebildeter Rettungshelfer beim Rettungsdienst des Landkreises Aurich

08.2002 – 07.2009 Besuch des Ulrichsgymnasiums Norden
Abschluss: Abitur

Berufserfahrung:

Seit 03.2016 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Solarenergieforschung GmbH, Hameln/Emmerthal