



## Coating solare : strategie per migliorare le prestazioni e ridurre i costi

Alessandro Antonaia  
ENEA, UTTP-FOS

Workshop – Roma, 27 Maggio 2015



- Ideazione, fabbricazione e caratterizzazione di coating solari selettivi impiegati in tubi ricevitori per impianti solari termodinamici del tipo a collettori parabolici lineari (Parabolic Trough).
- Test accelerati per la valutazione della durabilità ad alta temperatura di coating solari selettivi
- Sviluppo di processi innovativi con tecnologia del tipo sputtering
- Sviluppo del “concept design” per apparati da vuoto impiegati nella tecnologia di fabbricazione di film sottili.

# Alcune apparecchiature utilizzate per l'attività sui coating solari

## Apparato di sputtering per R&D su coating solari selettivi



- ENEA proprietary design
- Apparato a scansione
- Multicatodo per substrato planare e tubolare
- Alta flessibilità per attività sperimentale
- Approccio funzionale di tipo industriale



Spettrofotometria  
UV-VIS-NIR ed  
ellissometria

Spettrofotometria IR

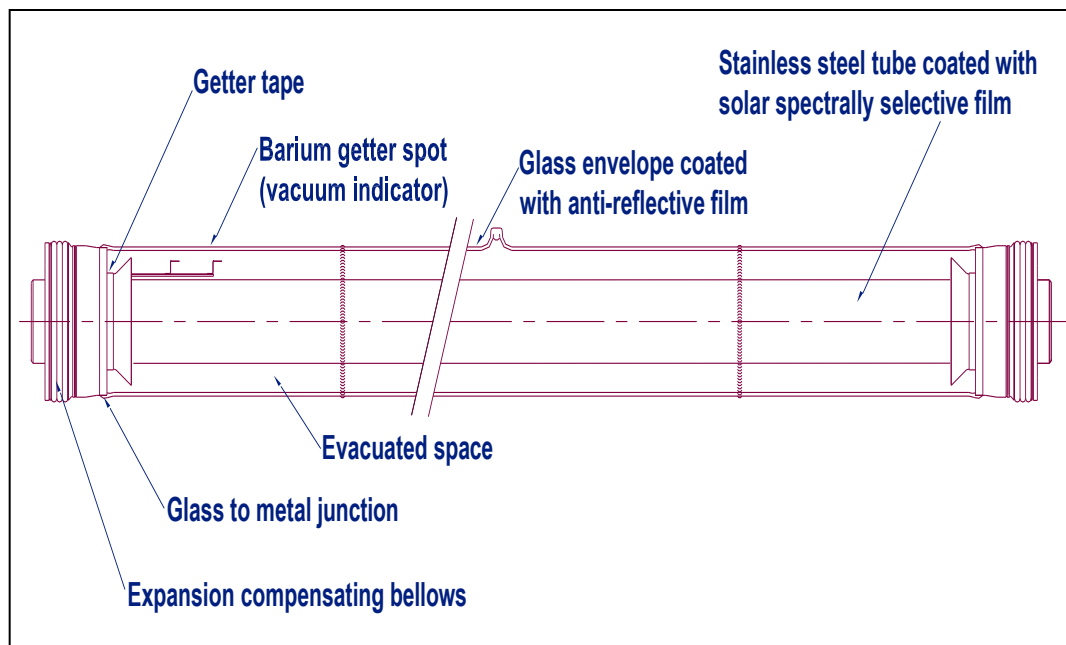


# Tube Ricevitore (HCE – Heat Collector Element)

Il tubo ricevitore è il collettore di calore posizionato lungo la linea focale degli specchi parabolici.

Esso rappresenta il componente del campo solare con il più alto contenuto tecnologico.

Le prestazioni del ricevitore determinano fortemente le prestazioni globali dell'impianto solare.



Tube in acciaio: **AISI 321**; Lunghezza = 4060 mm, Diametro = 70 mm

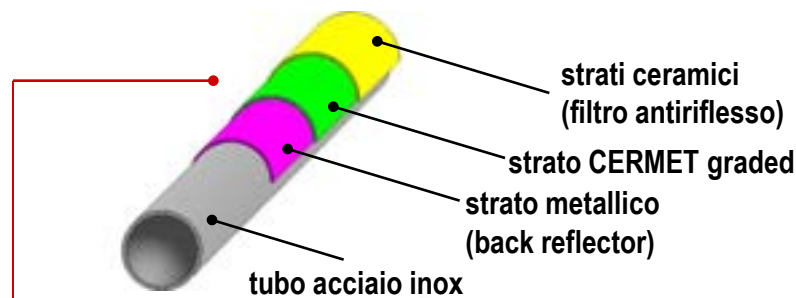
Tube di vetro: **Borosilicato**; Diametro 125 mm

# Produttori di Tubo Ricevitore e Tecnologia per Coating Solare

Produttore	Tecnologia Coating Solare	Sviluppo Coating
<b>SCHOTT SOLAR</b> Gruppo SCHOTT - Germany	CERMET* con ossidi Co-sputtering ceramica/metallo	Fraunhofer ISE Germany
<b>RIOGLASS</b> Gruppo ABENGOA - Spain	CERMET* con ossidi Sputtering + Oxidation Glow (MetaMode)	Von Ardenne Germany
<b>ARCHIMEDE SOLAR ENERGY</b> Gruppo ANGELANTONI - Italy	CERMET* con nitruri Co-sputtering ceramica/metallo	ENEA Italy

\* CERMET: Materiali nanocompositi ceramico-metallici

# Tecnologia ENEA consolidata e livelli di eccellenza



**Struttura del coating solare a film sottili**  
(spessore complessivo < 0.5 micron)

Tecnologia innovativa basata sull'utilizzo di un doppio nitruro (AlN-WN) in qualità di strato CERMET – **Brevetto ENEA**

- ✧ processo robusto (ottimo controllo ed elevata replicabilità)
- ✧ ottima stabilità termica ad alta temperatura

## Coating solari ottimizzati per 2 temperature

1. Con back reflector di  $W_\alpha + Ag$  → **Migliore coating solare**, tra tutti quelli disponibili sul mercato, per impianti operanti fino a 400 °C (impianti ad olio diatermico)
2. Con back reflector di  $W_\alpha$  → **Unico coating solare** disponibile sul mercato per impianti operanti fino a 550 °C (impianti a sali fusi)

Entrambi i coating solari sono utilizzati, sotto licenza ENEA, dall'azienda Archimede Solar Energy per la produzione di tubi ricevitori ad elevate prestazioni foto-termiche.

# Coating solare ENEA e trasferimento tecnologico

Impianto industriale di sputtering per la fabbricazione del coating solare presso il sito produttivo dell'azienda **Archimede Solar Energy** di Massa Martana (PG).



**Processi e coating solari  
brevettati ENEA**

**Capacità produttiva  
fino a 70.000 tubi ricevitori/anno**

### Linee di attività nell'ambito dell' AdP MISE-ENEA

- ❖ Ottimizzazione di film metallici sottili adatti alla realizzazione di coating solari interferenziali
- ❖ Messa a punto della tecnica METAMODE per la deposizione, ad alta velocità di crescita, di ossidi e nitruri perfettamente stechiometrici

*Alessandro Antonaia*

*Ing. Chimico*

*Salvatore Esposito*

*Ing. Elettronico*

*Antonio Guglielmo*

*Ing. Meccanico*

*Anna Castaldo*

*Chimico*

*Manuela Ferrara*

*Ing. Elettronico*

*Giuseppe Vitiello*

*Ing. Meccanico*

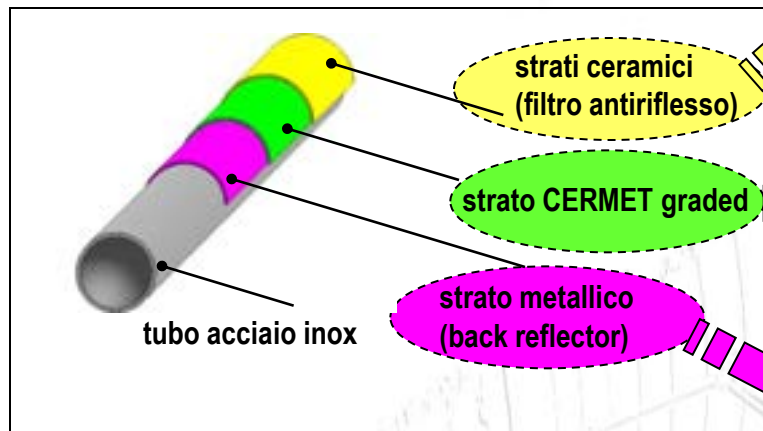
*Maria Luisa Addonizio*

*Chim. Industriale*

*Antonio D'Angelo*

*Chim. Industriale (ASE-Angelantoni, distaccato)*

# Elementi innovativi nella strategia coating solare nell'ambito del progetto B.1.3



modifiche

Fabbricazione degli ossidi e dei nitruri, costituenti il filtro antiriflesso, tramite processo METAMODE in sostituzione del processo "sputtering reattivo"

Alta velocità di deposito e guadagno in produttività

Sostituzione della tecnologia CERMET graded con quella degli strati interferenziali (stratificazione alternata di film molto sottili di metallo e dielettrico).

Coating solare con migliore selettività spettrale e guadagno in emissività termica (decremento).

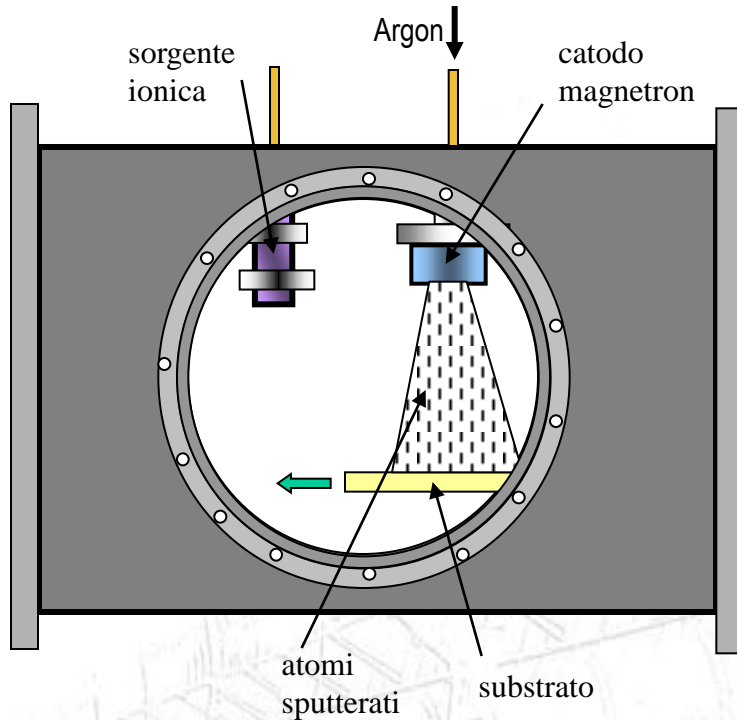
Eliminazione dello strato metallico costituente il back reflector

# Allestimento tecnica METAMODE su impianto ENEA

strati ceramici  
(filtro antiriflesso)

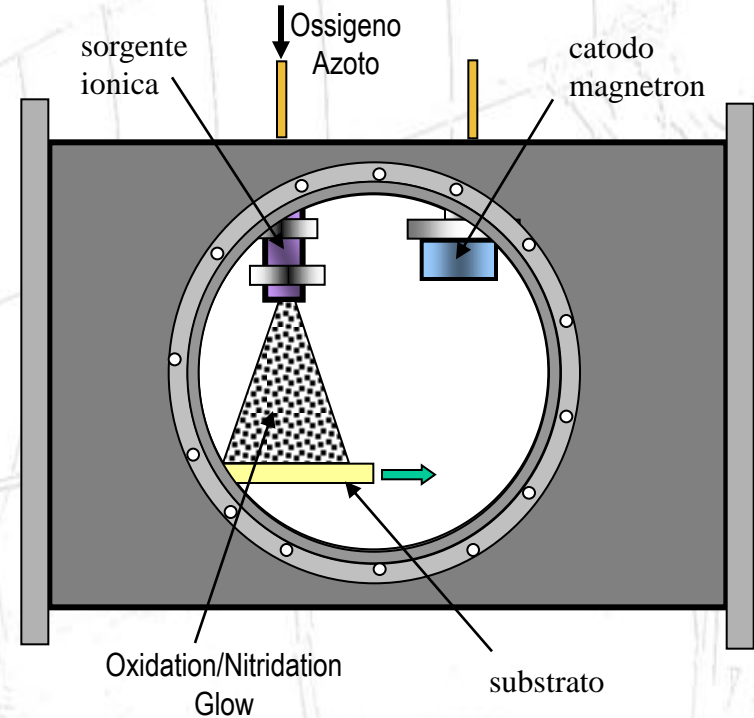
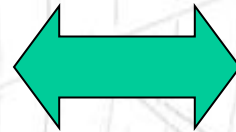
Fabbricazione degli ossidi e dei nitruri, costituenti il filtro antiriflesso, tramite processo METAMODE in sostituzione del processo "sputtering reattivo"

Alta velocità di deposito e guadagno in produttività



**STEP 1**

**Deposizione strato sottile metallico  
tramite sputtering DC Magnetron**



**STEP 2**

**Ossidazione o nitridazione strato metallico  
tramite sorgente ionica**

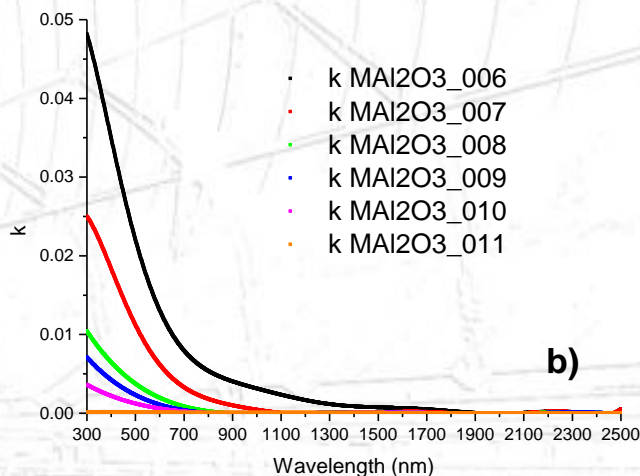
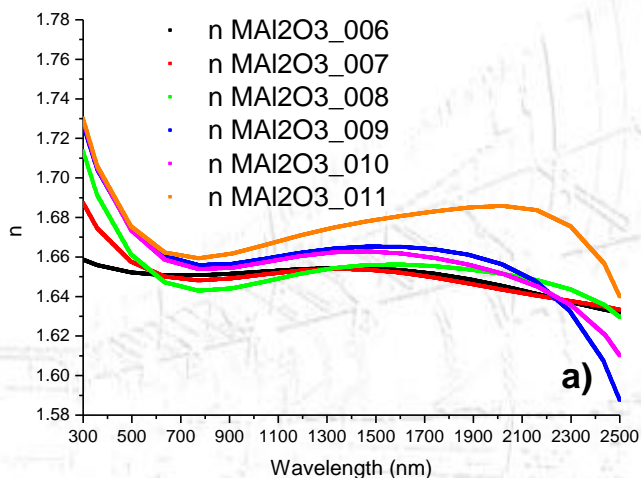
# METAMODE per $\text{Al}_2\text{O}_3$ : attività e risultati

Ottimizzazione, fabbricazione e caratterizzazione di ossido di alluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )  
ottenuto mediante tecnica DC Magnetron Sputtering + Oxidation Glow

Campione	Potenziale del cannone (V)	Pressione ( $\mu\text{bar}$ )	Velocità di rotazione (rpm)	Velocità di traslazione (mm/min)	Cicli	Spessore ( $\text{\AA}$ )	Velocità di deposizione ( $\text{\AA}/\text{ciclo}$ )
MAI2O3_006	100	0.2	60	2000	30	565	18.8
MAI2O3_007	125	0.2	60	2000	30	531	17.7
MAI2O3_008	150	0.2	60	2000	30	517	17.2
MAI2O3_009	175	0.2	60	2000	30	480	16.0
MAI2O3_010	200	0.2	60	2000	30	463	15.4
MAI2O3_011	250	0.2	60	2000	30	436	14.5

Ottimizzazione di tutti i  
parametri di processo

Il film di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  è stato  
ottimizzato verificando  
sperimentalmente quale è lo  
spessore minimo depositato  
di Al che, dopo il successivo  
step di ossidazione in  
plasma, dà luogo ad un  
materiale dielettrico  
perfettamente stechiometrico  
con coefficiente di  
assorbimento prossimo a  
zero in tutto lo spettro di  
interesse.



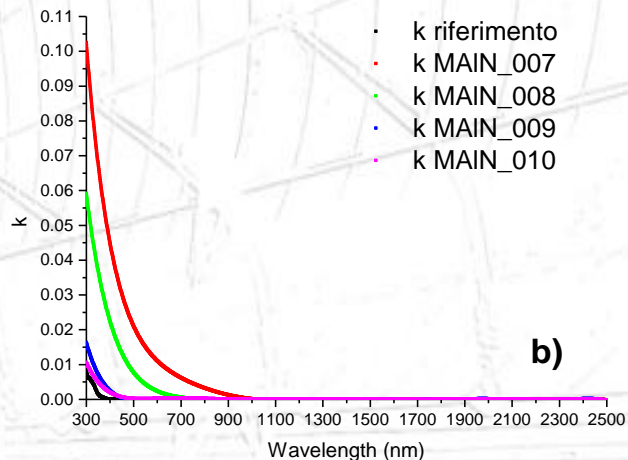
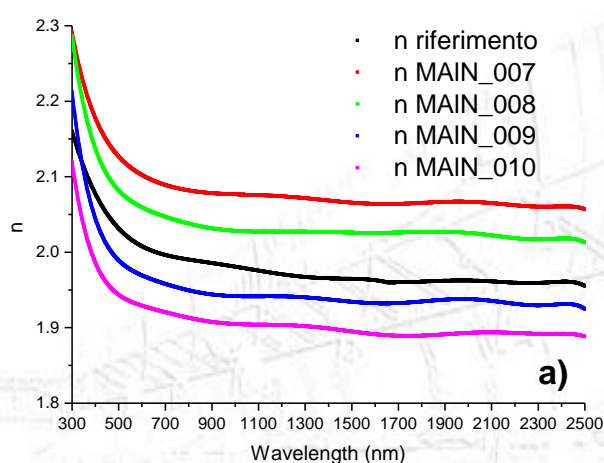
# METAMODE per AIN : attività e risultati

Ottimizzazione, fabbricazione e caratterizzazione di nitruro di alluminio (AIN) ottenuto mediante tecnica DC Magnetron Sputtering + Nitridation Glow

Campione	Potenziale del cannone (V)	Pressione ( $\mu\text{bar}$ )	Velocità di rotazione (rpm)	Velocità di traslazione (mm/min)	Cicli	Spessore ( $\text{\AA}$ )	Velocità di deposizione ( $\text{\AA}/\text{ciclo}$ )
MAIN_007	125	0.2	60	500	50	322	6.4
MAIN_008	100	0.2	60	500	50	354	7.1
MAIN_009	75	0.2	60	500	50	394	7.9
MAIN_010	50	0.2	60	500	50	417	8.3
MAIN_011	25	0.2	60	500	50	382	7.6

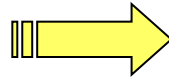
Ottimizzazione di tutti i parametri di processo

Il film di AIN è stato ottimizzato verificando sperimentalmente quale è lo spessore minimo depositato di Al che, dopo il successivo step di nitrurazione in plasma, dà luogo ad un materiale dielettrico perfettamente stechiometrico con coefficiente di assorbimento prossimo a zero in tutto lo spettro di interesse.



# METAMODE : Risultati e possibili ricadute su impianti da produzione

strati ceramici  
(filtro antiriflesso)



Fabbricazione degli ossidi e dei nitruri, costituenti il filtro antiriflesso, tramite processo METAMODE in sostituzione del processo "sputtering reattivo"

Alta velocità di deposito e guadagno in produttività

- Mediante tecnica METAMODE sono stati messi a punto ossidi e nitruri di alluminio perfettamente stechiometrici, con strutture prive di difetti e con caratteristiche ottiche eccellenti per la realizzazione del filtro frontale antiriflesso.
- Con tecnica METAMODE è possibile valutare un abbattimento del tempo di deposizione di 2 o 3 volte sulla stazione di un impianto di produzione dedicata alla fabbricazione del filtro antiriflesso.
- Come ultimo step dell'attività ci si propone di ideare il "concept design" di una camera di processo per impianto industriale adatta a condurre la tecnica METAMODE su substrati tubolari.

# Filtro interferenziale metallo/dielettrico

strato CERMET graded  
Assorbitore



Sostituzione della tecnologia CERMET graded con quella degli strati interferenziali (stratificazione alternata di film molto sottili di metallo e dielettrico).

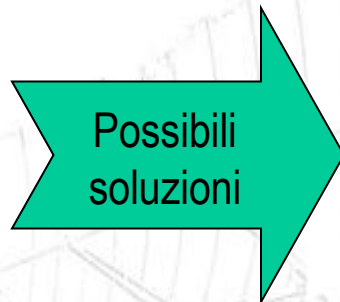
Coating solare con migliore selettività spettrale e guadagno in emissività termica (decremento).



Strati alternati  
Metallo/Dielettrico  
Assorbitore+Riflettore

## Difficoltà tecnologica

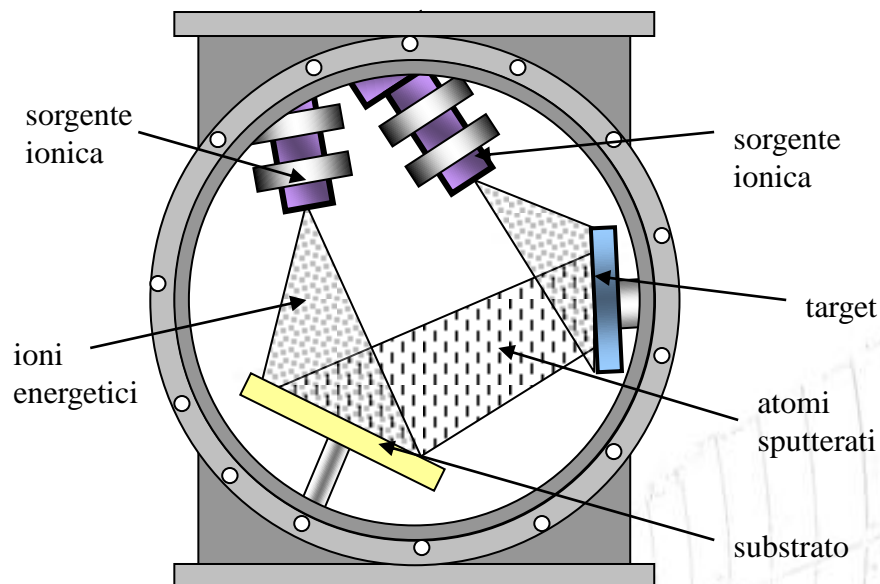
Depositare film molto sottili di metallo a struttura compatta e/o con idonee proprietà ottiche



Possibili  
soluzioni

1. Deposizione per tecnica sputtering assistita da sorgente ionica (IBAD)
2. Deposizione compositi metallo-metallo
3. Deposizione metallo ad alta energia

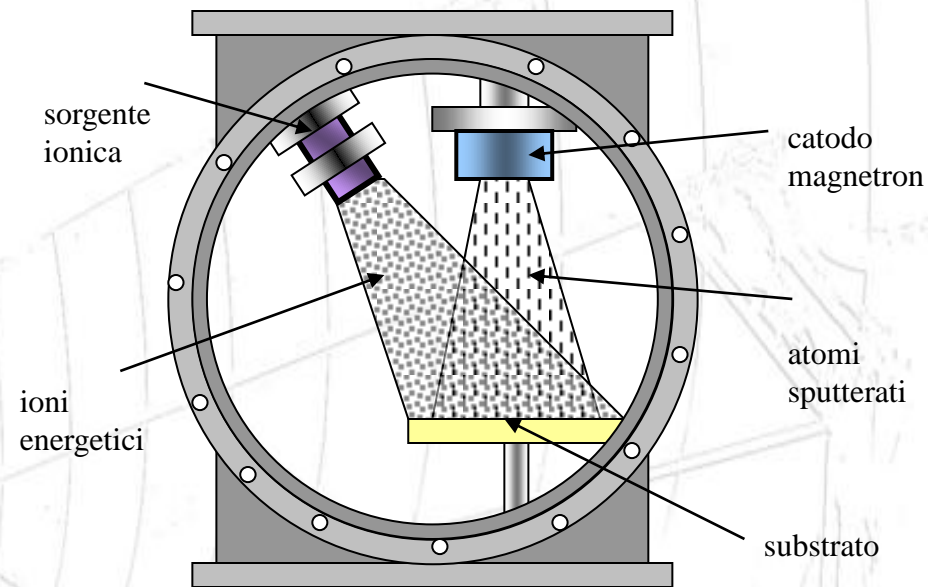
# Sputtering assistito da sorgente ionica (IBAD)



## Configurazione ottimale

- Operante con doppia sorgente ionica e pressione  $< 0.1 \mu\text{bar}$

Non idonea per substrati tubolari in apparati industriali



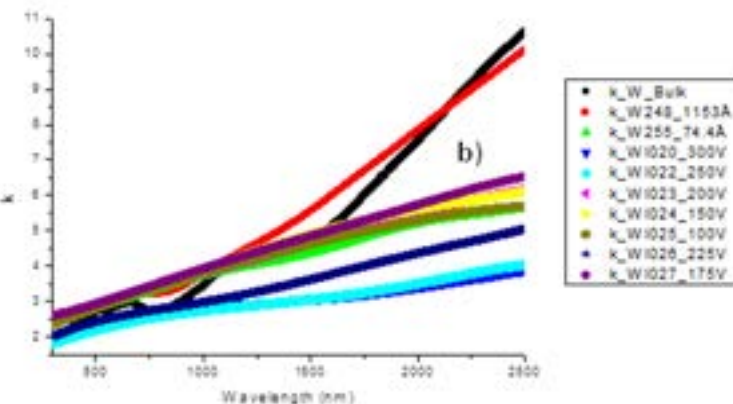
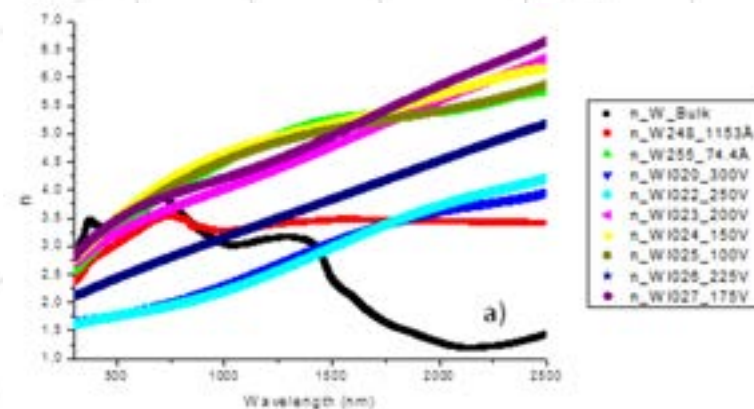
## Configurazione non ottimale

- Operante con sorgente ionica + catodo Magnetron e pressione  $> 1 \mu\text{bar}$

# IBAD : attività e risultati

Sperimentate deposizioni di film sottili di W (circa 80 Å) tramite tecnica IBAD al variare di tutti i parametri operativi : velocità traslazione, velocità rotazione, potenza del cannone ionico

Campione	Potenziale del cannone ionico (V)	Cicli	Spessore (Å)	Velocità di deposizione (Å/ciclo)
W_255	0	4	74.4	18.6
WI_020	300	10	34.1	3.4
WI_022	250	10	50.6	5.1
WI_023	200	10	59.8	6.0
WI_024	150	8	88.3	11.0
WI_025	100	5	84.5	16.9
WI_026	225	12	69.4	5.8
WI_027	175	10	70.4	7.0



I parametri ottici (n,k) dei materiali depositati con IBAD si modificano in modo troppo esiguo, con miglioramenti lontani da quelli attesi.

I film sottili metallici così prodotti non sono adatti alla fabbricazione di filtri interferenziali efficaci.

# Compositi metallo-metallo : attività e risultati

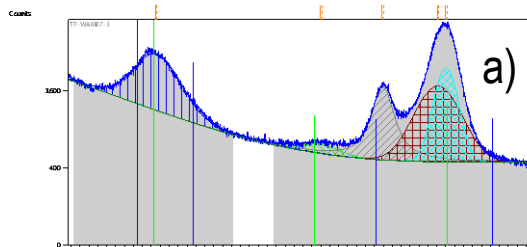
La co-deposizione di 2 metalli tramite sputtering può produrre leghe ovvero compositi metallici

Variando alcuni parametri di processo si può ottenere l'uno o l'altro materiale finale

La coppia **W-Al** è stata individuata come promettente in termini di proprietà ottiche combinate

W ► **bassa** riflettanza nel visibile e **media** riflettanza nell'infrarosso

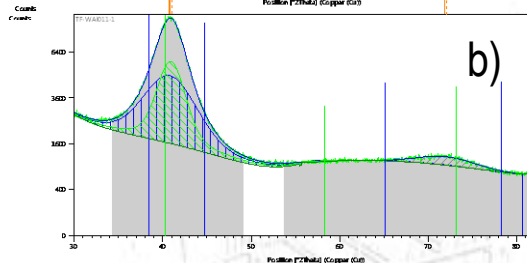
Al ► **alta** riflettanza nel visibile ed **alta** riflettanza nell'infrarosso



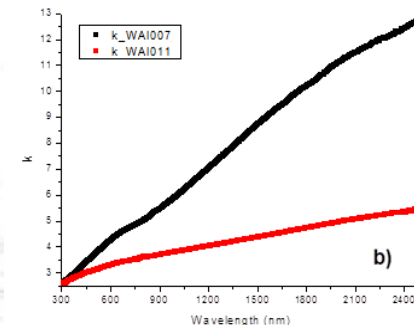
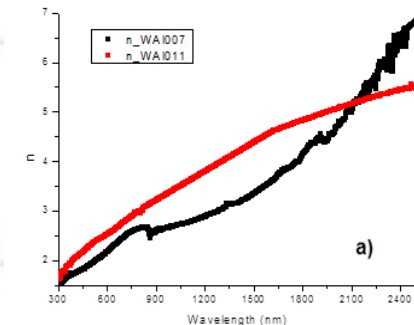
Spettri XRD per 2 differenti campioni W-Al

a) Il campione prodotto a bassa velocità di rotazione (WAI-007) mostra la struttura di un materiale composito metallo-metallo

b) Il campione prodotto ad alta velocità di rotazione (WAI-011) mostra la struttura di una lega metallica

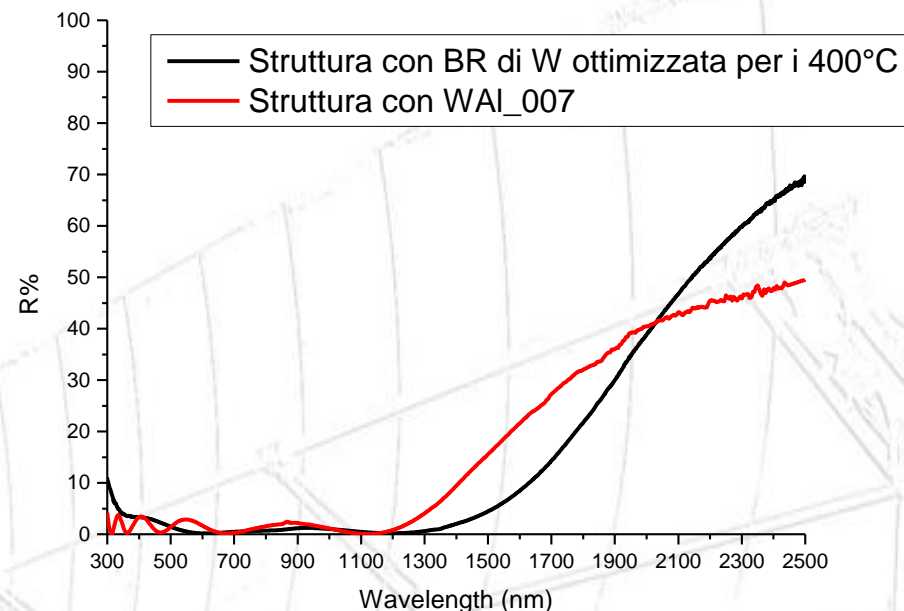
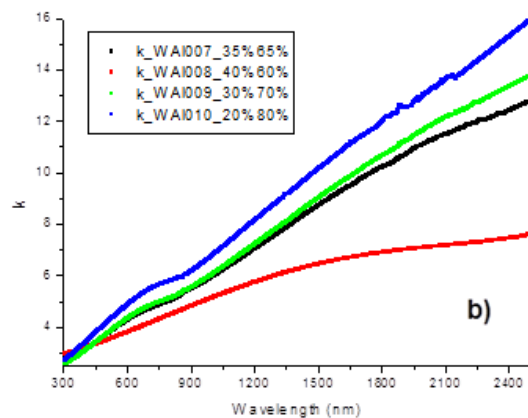
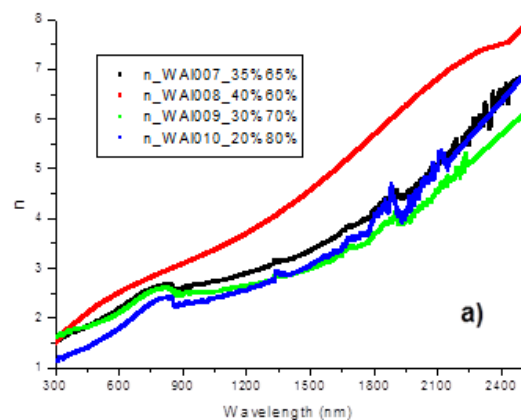


La caratterizzazione ellissometrica indica che i materiali con coefficienti ottici di nostro interesse sono rappresentati dai compositi metallo-metallo



# Compositi metallo-metallo : attività e risultati

Ottimizzazione dei coefficienti ottici del composito metallico in termini di migliore rapporto composizionale W/Al



Riflettanza spettrale di un coating solare interferenziale realizzato utilizzando film sottili del composito W-Al otticamente più promettente.

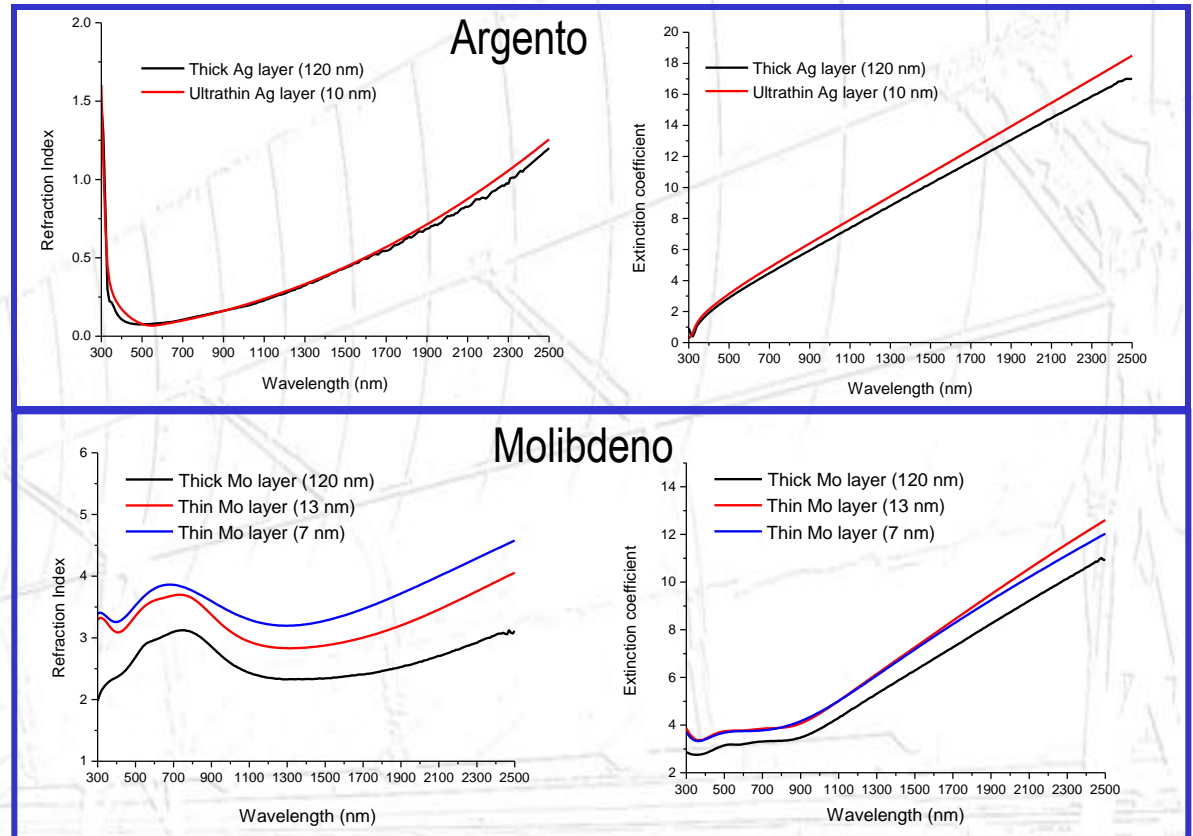
Il confronto con un coating realizzato con la consolidata tecnologia CERMET mostra che il risultato è lontano dall'obiettivo di progetto.

# Deposizione metallo sottile mediante sputtering ad alta energia

Per ottenere strutture compatte per film molto sottili sono stati condotti processi di sputtering altamente energetici in termini di alta potenza di catodo e bassa pressione di processo

Sono stati messi a punto i parametri di processo per la deposizione di strati sottili sia di **argento** sia di **molibdeno**.

In entrambi i casi il risultato è stato eccellente. Le proprietà ottiche dei film sottili risultavano del tutto paragonabili a quelle dei film spessi.



# Deposizione metallo sottile mediante sputtering ad alta energia

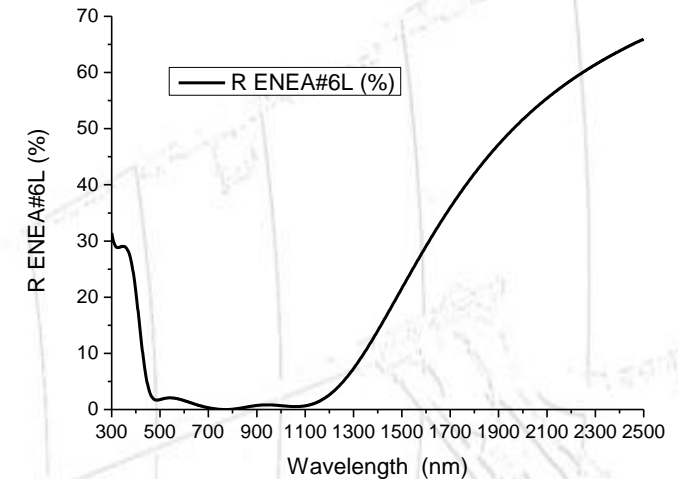
Utilizzando i coefficienti ottici degli strati sottili metallici (Mo, Ag) prodotti con tecnica sputtering condotta ad alta energia, sono state ottimizzate e simulate differenti strutture interferenziali a crescente complessità.

I valori di emissività valutati alla temperatura di 550 °C sono decisamente più bassi di quelli che normalmente si ottengono per coating solari prodotti con tecnologia CERMET.

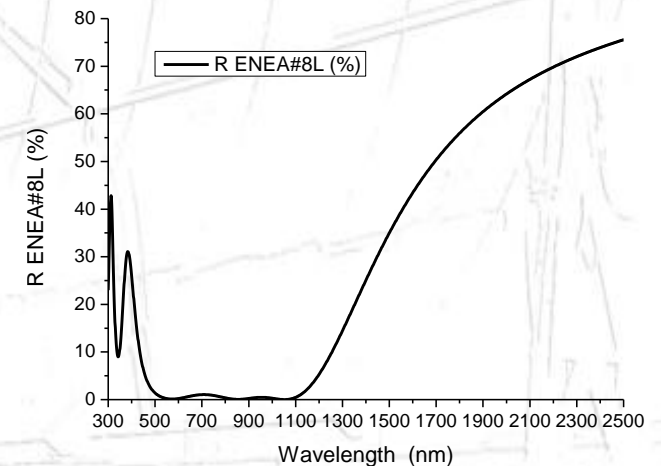
**Abbiamo dimostrato che la tecnologia del filtro interferenziale può realmente migliorare le prestazioni fototermiche dei coating solari.**

Design: ENEA #6L		
Layer	Material	Thickness (nm)
1	SiO <sub>2</sub>	63.69
2	AlN	52.22
3	Mo	7.00
4	AlN	67.20
5	Mo	13.00
6	AlN	89.27
Substrate	steel	

Design: ENEA #8L		
Layer	Material	Thickness (nm)
1	SiO <sub>2</sub>	59.96
2	AlN	49.71
3	Mo	7.00
4	AlN	52.91
5	Ag	10.00
6	AlN	150.31
7	Mo	7.00
8	AlN	48.68
Substrate	steel	

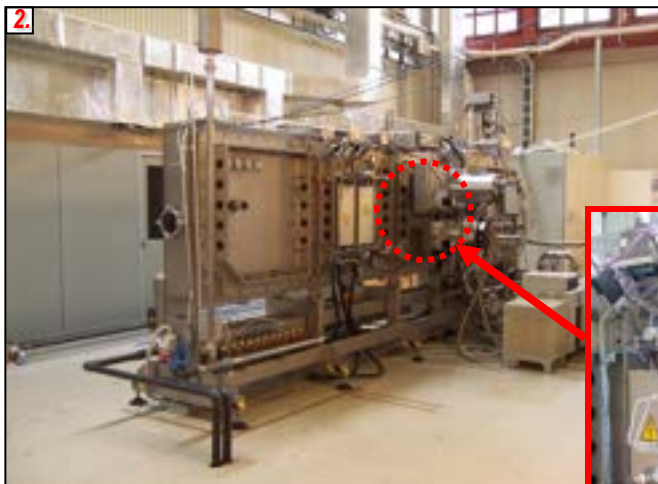


**Assorbimento solare > 93%**  
**Emissività a 580°C < 10%**



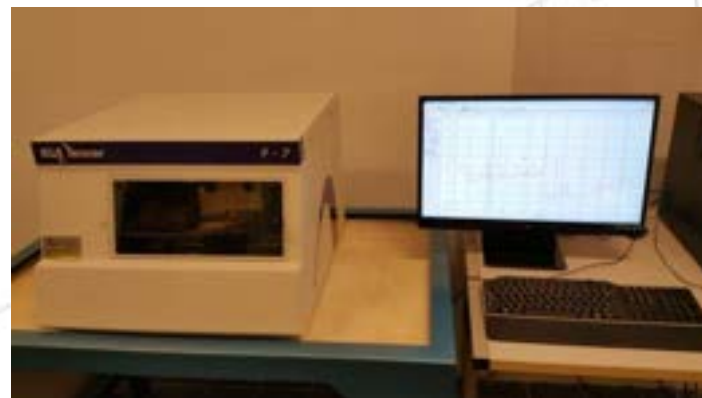
**Assorbimento solare > 91%**  
**Emissività a 580°C < 7%**

# Integrazioni e nuove acquisizioni nell'ambito dell' AdP MISE-ENEA

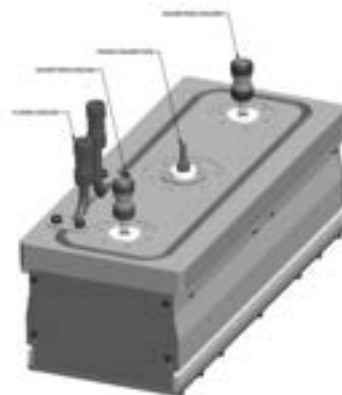


Integrazione IBAD / METAMODE  
su preesistente impianto di Sputtering  
~ 80 k€

Catodo magnetron sputtering  
operante a pressioni molto  
basse ( $< 0.5 \mu\text{bar}$ )  
~35 k€



Profilometro per misure accurate di spessore per  
film anche molto sottili ( $< 30 \text{ \AA}$ )  
~ 50 k€



Progetto B.1.3: Energia elettrica da fonte solare  
LP2: Solare termodinamico

# Coating solari : Futuri obiettivi di ricerca e sviluppo

- Miglioramento del coating solare interferenziale depositando film sottili metallici con processi di sputtering ancora più energetici
- Coating solare a base di strati CERMET del tipo doppio carburo per migliorare la stabilità chimico-strutturale a temperature molto elevate ( $> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
- Coating solare a base di leghe metalliche altamente inerti rispetto a processi ossidativi da utilizzare per receiver operante a media–alta temperatura ( $> 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) senza involucro di vetro

Alcuni o tutti questi obiettivi di ricerca potranno essere proposti nel prossimo piano triennale del programma **Ricerca di Sistema Elettrico**