doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20180306001

Mo-Al₂O₃太阳能选择吸收涂层的制备及其光学性能

张文辉,张 敏,李 影,殷 雪,李美仪,李小晶 (辽宁师范大学物理与电子技术学院,辽宁大连116029)

摘 要:选用金属 Mo 作为红外反射层, Mo-Al₂O₃ 作为吸收层, Al₂O₃ 作为减反射层,利用磁控溅射镀膜技术,在抛 光的 316L 不锈钢片上制备具有双吸收层的 Mo/Mo-Al₂O₃/Al₂O₃ 太阳能选择吸收膜系,研究减反射层和高、低金属吸收 层的厚度及其金属体积分数对膜系选择吸收性能的影响。结果表明,当减反层厚度为 50 nm 时,所得膜系的选择吸收 性能最佳。高金属吸收层厚度的增加会使薄膜反射率的骤升阈值发生红移,薄膜的发射率升高,但其厚度过高,则 会影响薄膜的干涉效应。低金属吸收层厚度的增加会导致可见光波段的吸收率增加,红外波段的发射率上升,薄膜 反射率的骤升阈值红移。高金属吸收层中金属体积分数增加会导致它的方块电阻降低,使薄膜的红外发射率下降。 低金属吸收层中金属体积分数的增加,会导致薄膜的红外干涉下降,使其发射率升高,获得薄膜的最佳吸收率为 0.922,发射率为 0.029。

关键词:选择吸收涂层; Mo-Al₂O₃; 吸收率; 反射率; 磁控溅射 中图分类号: TG174.444; TB34 文献标志码: A

文章编号:1007-9289(2018)04-0096-08

Preparation and Optical Properties of Mo-Al₂O₃ Solar Selective Absorbing Coatings

ZHANG Wen-hui, ZHANG Min, LI Ying, YIN Xue, LI Mei-yi, LI Xiao-jing

(School of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Dalian 116029, Liaoning)

Abstract: Selecting metal Mo used as the infrared reflective layer, Mo-Al₂O₃ as the absorbing layer and Al₂O₃ as the antireflective layer, Mo/Mo-Al₂O₃/Al₂O₃ selective absorbing coatings with double absorption layer were fabricated on polished 316L stainless steel using magnetron sputtering, and the influence of the volume fraction of Mo, the thickness of antireflective layer and absorbing layer on the optical property were studied, respectively. Results show that the thickness of the antireflective layer affects the absorption edge and the absorption peak location. When the thickness of antireflective layer is 50 nm, the absorption performance of the film systems is the best. With increasing thickness of the high metal absorbing layer, the threshold wavelength of the reflectance shifts to wards red, and the emittance also increases. However, if the thickness is too high, it affects the film interference effect. With increasing thickness of the high metal absorbing layer, the wisible absorption rate increases and the threshold wavelength of the reflectance shifts towards red, but the emittance gradually increases. With increasing metal content of the high metal absorbing layer, its square resistance is reduced. As a result, the emittance gradually declines. With increasing metal content of the low metal absorbing layer, the absorption of long wave spectrum increases, resulting in a decline in the infrared interference of the film, and thus its emittance rises. The optimized coating exhibits an absorptance of 0.922 and an emittance of 0.029.

Keywords: selective absorbing coating; molybdenum-aluminium oxide (Mo-Al₂O₃); absorptance; reflectance; magnetron sputtering

收稿日期: 2018-03-06; 修回日期: 2018-06-12

- 网络出版日期: 2018-07-17 13:41; 网络出版地址: http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180717.1341.006.html
- 通信作者:张敏,男(汉),教授,博士;研究方向:太阳能选择吸收表面, E-mail: m.zhang@live.com

基金项目: 国家自然科学基金 (51101080)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51101080)

引用格式: 张文辉, 张敏, 李影, 等. Mo-Al₂O₃ 太阳能选择吸收涂层的制备及其光学性能[J]. 中国表面工程, 2018, 31(4): 96-103. ZHANG W H, ZHANG M, LI Y, et al. Preparation and optical properties of Mo-Al₂O₃ solar selective absorbing coatings[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(4): 96-103.

0 引 言

太阳能选择吸收涂层是太阳能热利用的关键 材料,对提高光热转换效率有极其重要的影响^[1]。 该涂层通过对太阳光谱保持高吸收率,对远红外 光高反射,从而实现将太阳光最大程度上转变为 热能。根据吸收原理的不同,选择性吸收涂层可 分为半导体涂层、光干涉涂层、金属陶瓷涂层和 表面织构涂层^[2]。

目前,选择性吸收涂层的制备方法主要有涂 漆法、溶胶凝胶法、电化学沉积法、化学气相沉积 法和物理气相沉积法等。1996年,吴绍情等[3]利 用硅溶胶和铁粉配置了太阳能吸热涂料,其吸收 率为0.94,发射率为0.41,因发射率偏高,使用 寿命短。溶胶-凝胶法制备太阳能选择性吸收涂层 制备过程中需要引入复杂的化学过程,组元多成 分复杂,目前主要围绕以 MnCuO^[4]、氧化钴^[5-6]为 基的材料体系开展研究。电化学沉积法工艺简 单、成本低,具有良好的光学性能,但废液可能 对环境造成污染。其中丁大伟等问通过交流电沉积 法,将金属 Cu 沉积在阳极氧化 Al₂O₃ 微孔中,制 备了具有良好光学选择性能的涂层。真空蒸发镀 膜虽简单便利,易操作、效率高,但薄膜的制备 工艺重复性和膜基结合力较差,周邦伟等18利用此 方法沉积了双层黑铬选择性吸收涂层,其吸收率 为 0.89~0.91,发射率为 0.05~0.07。磁控溅射法是 利用载能离子轰击靶材表面,溅射出来的原子或 分子沉积在基片上形成薄膜,此方法是未来选择 性吸收涂层的重要制备方法[9]。2000年,谢光明[10] 采用平面三靶磁控溅射方法,成功制备了 Mo-AIN 太阳选择性吸收涂层。其吸收率大于 0.9, 发 射率不超过 0.1。2005 年, 汪保卫等¹¹¹采用直流反 应磁控溅射的方法,制备了优良的 NiCr 系深蓝色 太阳光谱选择性吸收薄膜,测试其吸收率为0.90~ 0.94,发射率为0.08~0.16。2008年,郝雷等[12]采 用多弧离子镀方法,通过控制 O2 和 N2 的流量制 备了 TiAl/TiAlN/TiAlON/TiAlO 涂层,结果显示 此涂层晶粒大小分布均匀,在可见-近红外光区的 吸收率高于 0.90, 在红外区薄膜的发射率为 0.09~ 0.19, 所研制出的涂层具有很好的光谱选择性吸 收。2013年,杨中周13利用中频磁控溅射制备了 Ti-DLC 太阳能选择性吸收涂层,并用 Matlab 对 Al 金属反射层进行优化,制备的涂层吸收率为

0.901,发射率为0.075。2015年,张敏课题组^[14]选取W-AIN金属-介质型太阳光谱选择吸收涂层进行研究,利用Mathematica软件对金属W体积分数、吸收层和减反层AIN厚度等组合进行优化计算,得到了W/W-AIN/AIN太阳能选择性吸收涂层,其吸收率达到0.920,发射率达到0.022。

综上,目前太阳能选择性吸收涂层还存在一 些问题,如吸收效率不高、薄膜的制备工艺复杂 和重复性差以及不能在中高温下工作等,并且以 上各文献很少详细研究吸收层厚度及其中金属体 积分数变化对薄膜选择吸收性能的影响,而在整 体膜系的制备中,改变吸收层的填充因子及膜的 厚度,研究膜系反射谱的变化规律可为解决上述 问题提供重要的试验依据和数据支撑,因此,文 中采用直流-射频双靶磁控溅射镀膜技术,在机械 抛光的 316L 不锈钢片上制备单层 Mo-Al₂O₃ 金属-介质型薄膜,研究 Mo 靶电流与薄膜中金属 Mo 含量的关系。在此基础上,制备具有双吸收层 的 Mo/Mo-Al₂O₃/Al₂O₃ 太阳能选择吸收多层膜 系,通过控制溅射时间和 Mo 靶的电流来控制薄 膜的厚度和薄膜中的金属体积分数,研究减反射 层和高、低金属吸收层的厚度以及高、低金属吸 收层中金属体积分数对膜系选择吸收性能的影响。

1 膜系设计、制备与表征方法

金属-介质型选择吸收涂层,亦称金属陶瓷涂 层 (Cermet), 是由细小的金属颗粒分散在电介质 中形成的,金属的带间跃迁和小颗粒的共振使其 对太阳光谱有很强的吸收作用,并对红外光谱呈 现透明。金属颗粒的体积分数和膜层光学厚度对 膜层的光学性能起着重要的作用。为保证膜层的 高吸收率,吸收层应有适当的厚度和金属颗粒体 积分数。但膜层太厚或体积分数过高会使吸收峰 向长波方向移动,引起发射率的升高。由于吸收 峰不够陡峭,当温度升高时发射率会急剧升高。 为克服上述现象,悉尼大学的 Zhang Q C 提出一 种干涉加吸收的双吸收层结构,由内而外依次是 高金属体积分数吸收层 (High metal volume fraction cermet, HMVF cermet) 和低金属体积分数吸收层 (Low metal volume fraction cermet, LMVF cermet), 在膜层不太厚或体积分数较低的情况下,得到了 满意的选择性吸收效果,并从干涉效应和薄膜对

能量的吸收角度都表明了具有双吸收层的四层结构是最佳的膜系结构^[15-16]。文中亦采用此双吸收层结构,膜系结构如图1所示,自下而上依次为316L不锈钢、Mo红外反射层、高Mo体积分数吸收层(HMVF cermet)、低Mo体积分数吸收层(LMVF cermet)和Al₂O₃减反射层。改变金属体积分数可调控膜层的禁带宽度,金属体积分数增加,禁带宽度减小。膜系由外而内Mo体积分数逐渐增加,各亚层的禁带宽度逐渐减小,对太阳光谱透过性逐渐减小,对太阳光能量的吸收却逐渐增加,最终达到层层吸收的效果。





Fig.1 Structure diagram of metal-medium selective absorbing coating

选用国产 JCP-350M2 高真空多靶磁控溅射镀 膜机实施镀膜,选用纯度均为 99.99%的 Mo 和 Al₂O₃ 作为靶材,靶材尺寸为 Φ 54 mm×4 mm, 对 Mo 靶和 Al₂O₃ 靶分别通以直流和射频电源, 样品台位于溅射靶材上方 100 mm 处。选用尺寸 为 20 mm×20 mm×2 mm 的 316L 不锈钢片作为基 片,依次将其沉浸于丙酮、无水乙醇溶液和去离 子水中,超声清洗 15 min,最后用氮气吹干后置 入真空室。将背底真空抽至 5×10⁻³ Pa,通入氩气 维持真空在 2.0 Pa,在基片台上施加负偏压后, 进行辉光清洗 10 min,以清洁表面和提高表面活 性。然后调整真空度至 0.5 Pa,依次开启 Mo 靶 和 Al₂O₃ 靶制备 Mo/Mo-Al₂O₃/Al₂O₃ 选择性吸收 涂层。采用适当调整沉积时间和溅射电流的方法 保证得到各亚层所需的厚度。

利用 SU8000 型场发射扫描电子显微镜观察 薄膜表面形貌,并利用其附带的 EDX 对薄膜进行 能谱分析,确定薄膜中的元素成分及各元素的相 对含量。利用 Z-type700 台阶仪测试薄膜厚度。利 用 Lamda750s 紫外-可见分光光度计对涂层在不同 波长下的反射率进行测量。涂层的选择吸收性能 用吸收率 α^[17]和发射率 ε^[18]来衡量,可分别用式 (1) 和式 (2) 计算得到。

$$\alpha = \frac{\int_0^\infty A(\lambda) [1 - R(\lambda)] d\lambda}{\int_0^\infty A(\lambda) d\lambda}$$
(1)

$$\varepsilon(T) = \frac{\int_0^\infty E(T,\lambda) [1 - R(\lambda)] d\lambda}{\int_0^\infty E(T,\lambda) d\lambda}$$
(2)

式中, *R*(λ) 为单色光谱反射率; *A*(λ) 为大气环 境 AM1.5 条件下的太阳辐射光谱; *R*(λ, *T*) 为光谱 反射率; *E*(*T*, λ) 为黑体在温度 *T* 时的单色辐射强度:

$$E(T,\lambda) = \frac{C_1}{\lambda^5 \left(e^{c_2/\lambda T} - 1\right)}$$
(3)

式中, $C_1=3.74\times10^{-16}$ W·m²; $C_2=1.44\times10^{-2}$ m·K_o

2 结果与讨论

2.1 薄膜中金属 Mo 含量与溅射电流的关系

将 Al₂O₃ 靶溅射功率固定为 200 W, 沉积时 间为 40 min, 沉积时工作气压为 1.5 Pa, 设置 Mo 靶的溅射电流分别 0.03、0.05、0.07 和 0.09 A, 制备出 4 组含有 Mo 体积分数不同的 Mo-Al₂O₃ 薄 膜。通过对所得 Mo-Al₂O₃ 复合薄膜进行成分分 析,得到金属 Mo 溅射电流与金属 Mo 体积分数 的关系曲线, 如图 2 所示。

从图 2 中可以看出,薄膜中金属 Mo 体积分数随 Mo 靶溅射电流的增大而增大。采用最小二 乘法对该数据进行线性拟合,得到金属 Mo 体积 分数 (y) 与 Mo 靶电流 (x) 的关系如式 (4) 所示。



图 2 吸收层中 Mo 含量与溅射电流的关系

Fig.2 Relationship between Mo content in the absorbed layer and sputtering current

$$y = 512 \ x - 10 \tag{4}$$

据此可以推算出用文中仪器,在某一溅射电流下,吸收层中金属 Mo 的体积分数。

2.2 膜系表面形貌

图 3 是 Mo/Mo-Al₂O₃/Al₂O₃ 选择吸收多层膜 的表面形貌。从图 3 中可以看出,薄膜表面平整、 致密,无明显的大颗粒等缺陷。



图 3 Mo/Mo-Al₂O₃/Al₂O₃ 选择性吸收膜系的 SEM 形貌 Fig.3 Surface morphology of Mo/Mo-Al₂O₃/Al₂O₃ selective absorbing coating

Table 1

2.3 减反层厚度对膜系光学性能的影响

在 316L 不锈钢抛光表面制备 Mo/Mo-Al₂O₃/ Al₂O₃ 选择吸收多层膜系。镀膜过程中,开启 Mo 靶在基片上沉积 90 nm 厚度的金属红外反射 层,然后开启 Al₂O₃ 靶依次沉积金属 Mo 体积分 数约 50% 和 25% 的高、低金属吸收层,沉积 Al₂O₃ 减反射层。薄膜制备参数如表 1 所示,测试 得到膜系的反射谱如图 4 所示。当减反层厚度从 25 增至 50 nm 时,膜系对 300~700 nm 波长范围 太阳光的反射率下降,即吸收性能提高,且吸收 峰峰位发生蓝移。继续增加减反层厚度到 75 nm 时,吸收峰位置无明显变化,但膜系在短波处的 反射率有所增加,膜系对太阳光的吸收性能变差。

根据多层薄膜干涉原理^[19],在入射光和反射 光相叠加后,将发生相消干涉,因此吸收性能有 所提高。但随着减反层厚度的增加,相消干涉点 将向短波方向移动,因此出现吸收峰峰位发生 蓝移的现象。由于太阳光的能量主要集中在 300~ 700 nm 波长区域,在此区域的反射率 *R* 越低,涂 层的吸收率 *α* 就越高 (可以由 *α*+*τ*+*R*=1, *τ*=0 得

表 1	减反层厚度改变时薄膜的制备工艺参数	
Process par	ameters with changing the thickness of the antireflective laye	er

Course No		Optical performance			
Sample No.	Mo layer	HMVF cermet	ermet LMVF cermet Al ₂ O ₃		Absorptance, α
Sim-1	90	80	40	25	0.886
Sim-2	90	80	40	50	0.898
Sim-3	90	80	40	75	0.889



图 4 减反层的厚度为 25、50 和 75 nm 时光谱选择性吸收膜系 的反射率曲线

Fig.4 Reflectance curves of Mo/Mo-Al₂O₃/Al₂O₃ selective absorbing coatings with different thickness of antireflective layer for 25, 50 and 75 nm

到,式中 α 为吸收率,τ 为透过率,R 为反射 率)。因此,结合图 4,减反层的厚度为 50 nm 时所得膜系的选择吸收性能最佳。

2.4 高金属吸收层厚度对膜系光学性能的影响

在薄膜制备过程中,首先制备厚度为 90 nm Mo 红外反射层,然后同时开启 Mo 靶和 Al₂O₃ 靶分别制备金属颗粒体积分数为 25% 和 10% 的 高、低金属吸收层。最后,关闭 Mo 靶溅射电 流,沉积厚度为 50 nm 的 Al₂O₃ 减反层。具体参数见表 2,测试得到样品的反射率图谱如图 5 所示。

由图 5 可以看出,当高吸收层的厚度从 40 nm 增加到 60 nm 薄膜对可见光部分的选择吸收性下 降,薄膜的反射率骤升阈值发生红移,但在红外 波段的反射比下降,即发射率上升。随着高金属

表 2	高金属吸收层厚度改变时膜系的制备工艺参数

 Table 2
 Process parameters with changing the thickness of high metal absorption layer

	Thickness / nm				Optical performance		
Sample No.	IR-reflector Mo	HMVF cermet (Mo-Al ₂ O ₃)	LMVF cermet (Mo-Al ₂ O ₃)	AR layer Al ₂ O ₃	Absorptance, α	Emittance, ε	
Sim-4	90	40	30	50	0.860	0.031	
Sim-5	90	60	30	50	0.847	0.035	
Sim-6	90	80	30	50	0.863	0.032	



图 5 高金属吸收层的厚度为 40、60 和 80 nm 时的光谱选择性 吸收膜系的反射率曲线

Fig.5 Reflectance curves of Mo/Mo-Al₂O₃/Al₂O₃ selective absorbing coatings with different thickness of HMVF for 40, 60 and 80 nm

40

吸收层厚度继续增加至 80 nm 时,发现薄膜出现 明显的干涉效应,反射极小值接近反射零点,产 生明显的吸收峰,波峰和波谷的差值较大,薄膜 的反射率骤升阈值继续红移,在1500 nm 左右。 由于高金属吸收层中的金属含量相对较高,因此 禁带宽度较小,随着其厚度的增加,更多的长波 光线会被吸收,短波光线被反射^[19],导致短波处 的反射比升高以及薄膜的干涉效应增加,使薄膜 的反射率骤升阈值向长波处移动。

2.5 低金属吸收层厚度对膜系光学性能的影响

表 3 是薄膜制备过程中的具体工艺参数。其 中,高、低金属吸收层中金属颗粒的体积分数保 持 25% 和 10% 不变、只改变低 Mo 含量吸收层的

	Table 3 Process parameters with changing the thickness of low metal absorption layer							
mple No. —		Thickne	Optical performance					
	Mo layer	HMVF cermet Mo-Al ₂ O ₃	LMVF cermet Mo-Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ layer	Absorptance, α	Emittance, a		
Sim-7	90	40	20	50	0.849	0.028		
Sim-8	90	40	30	50	0.861	0.031		

40

表 3 低金属吸收层厚度改变时膜系的制备工艺参数

厚度。所测得样品的反射谱如图 6 所示。

90

从图 6 不难看出,当低 Mo 体积分数吸收层 的厚度增加时,膜系对可见光的吸收性能变化不 明显,但其在红外波段的反射率下降,即发射率 升高,膜系反射率的骤升阈值发生红移。这是由 于低吸收层介于高吸收层和减反射层之间,它的 电导率低于高吸收层,即方块电阻高于高吸收 层,其介质属性较强,主要吸收短波长的光线, 同时受光的干涉影响较明显,当其厚度增加,太 阳光进入膜层后的光程变大,根据薄膜干涉原 理,对应的相消和相长干涉点的波长值向长波方向 移动,导致反射率曲线的骤升阈值向长波方向



0.891

0.035

50

图 6 低金属吸收层的厚度为 20、30 和 40 nm 时的光谱选择性 吸收膜系的反射率曲线

Fig.6 Reflectance curves of Mo/Mo-Al₂O₃/Al₂O₃ selective absorbing coatings with different thicknessof LMVF for 20, 30 and 40 nm

San

Sim-9

度要相互匹配,才能在可见光波段增大吸收率, 红外波段降低发射率。此结论与之前课题组利用 Mathematica 软件对 W-AIN 涂层结构优化所得的 结论^[14]相符。

2.6 高金属吸收层中金属体积分数对膜系光学性能的影响

在薄膜的制备过程中,通过改变 Mo 靶电流 来控制吸收层中金属颗粒的体积分数,首先在基 片上沉积 90 nm 的 Mo 红外反射层,然后同时开 启 Mo 靶和 Al₂O₃ 靶分别沉积厚度为 50 和 35 nm 的高、低金属吸收层,最后在外层溅射一层厚度 为 50 nm 的减反层。参数如表 4 所示,测得的反 射率光谱如图 7 所示。 从图 7 不难看出,高吸收层中金属 Mo 体积 分数从 35% 增加到 40%,膜系对可见光的吸收性 能增加。但继续增加金属 Mo 体积分数到 45% 时,膜系对近红外区的反射有所增强,发射率 降低。

由 Bruggeman 聚集微结构理论^[20]可知,吸收 层的禁带宽度随吸收层中金属颗粒体积分数的增 大而逐渐减小,对光的吸收能力会有所增加。这 解释了高吸收层中金属 Mo 体积分数从 35% 增加 到 40%,膜系对可见光吸收的增强。另一方面, 吸收层的电导率也会随着金属体积分数的增加相 对增大,膜层的金属特性增强,导致在长波处的 反射比上升,有更多的光线被反射^[21],因此出现

表 4 高金属吸收层金属体积分数改变时的膜系制备工艺参数 Table 4 The process parameters with changing the metal content of high metal absorption laver

				-		
Sample No.	Thickness of	f Mo volume fraction of HMVF cermet	Mo volume fraction of LMVF cermet	Thickness of Al ₂ O ₃ layer	Optical performance	
	Mo layer				Absorptance, α	Emittance, ε
Sim-10	90	35%	20%	50	0.879	0.033
Sim-11	90	40%	20%	50	0.922	0.029
Sim-12	90	45%	20%	50	0.900	0.027



图 7 高吸收层中金属 Mo 的体积分数为 35%、40% 和 45% 时的光谱选择性吸收膜系的反射率曲线

Fig.7 Reflectance curves of Mo/Mo-Al₂O₃/Al₂O₃ selective absorbing coatings with different Mo volume fraction of the high metal absorption layer for 35%, 40% and 45%

了膜系对近红外区的反射有所增强,发射率降低 的现象。

2.7 低金属吸收层中金属体积分数的变化对薄膜 光学性能的影响

薄膜制备参数与上文相同,高、低吸收层的 厚度分别为 50 nm 和 35 nm,具体参数如表 5 所 示,其反射率图谱如图 8 所示。

低吸收层的禁带宽度大于高金属吸收层,小 于减反射层,其金属体积分数的增加,会影响膜 系的干涉效应,从图 8 可以看出,当低吸收层中 金属体积分数从 15% 增加到 20% 时,薄膜对可见 光的吸收性能变弱,继续增加低吸收层中的金属 体积分数,薄膜虽然对可见光的吸收性能有所增

表5	Þ
----	---

Table 5 Process parameters with changing the metal volume fraction of low metal absorption layer								
Sample No.	Thickness of Mo layer	Mo volume fraction of HMVF cermet	Mo volume fraction of LMVF cermet	Thickness of Al ₂ O ₃ layer	Optical performance			
					Absorptance, α	Emittance, ε		
Sim-13	90	35%	15%	50	0.889	0.03		
Sim-14	90	35%	20%	50	0.879	0.033		
Sim-15	90	35%	25%	50	0.917	0.035		



图 8 低吸收层中金属 Mo 的体积分数为 15%、20% 和 25% 时 光谱选择性吸收膜系的反射率曲线

Fig.8 Reflectance curves of Mo/Mo-Al₂O₃/Al₂O₃ selective absorbing coatings with different Mo volume fraction of the low metal absorption layer for 15%, 20% and 25%

加,但其在 400~580 nm 左右却形成一个波峰,峰 位恰好在太阳辐出度较高的波长范围,使其对太 阳能的吸收率降低,膜系的发射率随着低吸收层 金属颗粒体积分数的增加呈上升趋势,主要是因 为低金属吸收层中金属 Mo 含量的增加使其禁带 宽度减小,电导率增大,使薄膜的吸收限向长波 方向移动,影响了薄膜对长波光线的干涉,导致 其发射率上升。

3 结 论

(1) 采用直流-射频双靶磁控溅射镀膜方法, 在抛光的 316L 不锈钢片上制备单层 Mo-Al₂O₃ 金 属-介质型薄膜,在此基础上,制备具有双吸收层 的 Mo/Mo-Al₂O₃/Al₂O₃ 太阳能选择性吸收多层膜 系,Mo-Al₂O₃ 薄膜中金属 Mo 含量随溅射电流的 增大而增大,Mo 靶的溅射电流增加 0.01 A,Mo-Al₂O₃ 薄膜中金属 Mo 的体积分数约增加 5%。减 反层厚度主要影响膜系的吸收限和干涉峰位置, 当减反层的厚度为 50 nm 时,所得膜系的选择吸 收性能最佳。

(2)高金属吸收层厚度的增加会使薄膜的反射 率骤升阈值发生红移,薄膜的红外波段发射率上 升,但若其厚度过大,则会使干涉效应增加,产 生较明显的波峰和波谷。低金属吸收层厚度的增 加会导致薄膜在可见光区的吸收率增加,红外波 段的发射率上升,并且反射率的骤升阈值发生红移。

(3)高金属吸收层中金属体积分数的变化会影 响薄膜在红外波段的发射率,随着金属体积分数 的增加,会导致红外波段的发射率下降。低金属 吸收层中金属体积分数的变化会的影响薄膜的选 择吸收效果,随着金属体积分数的增大,会影响 长波的干涉,增加对长波的吸收,使薄膜的红外 干涉下降,发射率升高。综合考虑各膜层之间不 同的制备工艺参数对膜系光谱选择性吸收的影 响,获得薄膜的吸收率最佳为 0.922,发射率为 0.029。

参考文献

- [1] 侯玉芝, 蒋利军, 王树茂, 等. 中高温金属/陶瓷型光谱选择 吸收涂层的研究进展[J]. 稀有金属, 2009, 33(2): 279-284.
 HOU Y Z, JIANG L J, WANG S M, et al. Investigation and development of metal/ceramic selective absorbing coating for medium & high temperature applications[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2009, 33(2): 279-284 (in Chinese).
- [2] 李金花, 宋宽秀, 王一平. 中高温太阳光谱选择性吸收涂层的研究进展[J]. 化学工业与工程, 2004, 21(6): 432-437.
 LI J H, SONG K X, WANG Y P. Development of solar spectrally selective absorbing coatings for medium & high-temperature applications[J]. Chemical Industry and Engineering, 2004, 21(6): 432-437 (in Chinese).
- [3] 吴绍情,杨琨.太阳能硅溶胶吸热涂料[J].太阳能学报, 1996, 17(2): 172-174.
 WU S Q, YANG K. Colloidal silica paint for solar application[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 1996, 17(2): 172-174 (in Chinese).
- [4] 李镇祥,赵剑曦. 溶胶-凝胶法制备太阳光谱选择性吸收薄膜的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(5): 762-768.
 LI Z X, ZHAO J X. Development on solar selective absorbing coatings prepared by sol-gel method[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, 40(5): 762-768 (in Chinese).
- [5] MOON J, KIM T K, VANSADERS B, et al. Black oxide nanoparticles as durable solar absorbing material for hightemperature concentrating solar power system[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2015, 134: 417-424.
- [6] JOLY M, BOUVARD O, GASCOU T, ANTONETTI Y, et al. Optical and structural analysis of sol-gel derived Cu-Co-Mn-Si oxides for black selective solar nanocomposite multilayered coatings[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2015, 143: 573-580.
- [7] DING D W, CAI W M, LONG M C, et al. Optical structural and thermal characteristics of Cu-CuAl₂O₄ hybrids deposited in anodic aluminum oxide as selective solar absorber[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2010, 94(10): 1578-1581.
- [8] 周邦伟, 殷志强, 魏志渊, 等. 真空沉积双层黑铬选择性涂

层[J]. 太阳能学报, 1982, 3(2): 19-26.

ZHOU B W, YIN Z Q, WEI Z Y, et al. Evaporated doublelayer black chrome selective coatings[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 1982, 3(2): 19-26 (in Chinese).

[9] 高祥虎, 赵鑫, 耿庆芬, 等. 光谱选择性太阳能吸收涂层的研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(13): 26-31.
GAO X H, ZHAO X, GENG Q F, et al. Recent advance of

spectrally selective solar absorber coating[J]. Materials Review, 2012, 26(13): 26-31 (in Chinese).

[10] 谢光明. 中高温太阳选择性吸收表面[J]. 太阳能, 2000(2): 22-23.

XIE G M. Medium & high temperature solar selective absorption surface[J]. Solar Energy, 2000(2): 22-23 (in Chinese).

 [11] 汪保卫, 沈辉. NiCr 系光谱选择性吸收薄膜的结构与性能 表征[J]. 太阳能学报, 2005, 26(1): 52-58.
 WANG B W, SHEN H. Characterization and optical proper-

ties of NiCr system solar selective coatings[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2005, 26(1): 52-58 (in Chinese).

- [12] 郝雷, 王树茂, 蒋利军, 等. 非真空高温太阳光谱选择性吸收涂层的研制[J]. 科学通报, 2009, 54(2): 251-254.
 HAO L, WANG S M, JIANG L J, et al. Development of selective absorption coatings for non-vacuum high temperature solar spectrum[J]. Chinese Science Bulletin, 2009, 54(2): 251-254 (in Chinese).
- [13] 杨中周. 中频磁控溅射 Ti-DLC 太阳能选择性吸收涂层
 [D]. 北京: 中国地质大学, 2013.
 YANG Z Z. Ti-DLC solar selective absorbing coatings by mid-frequency magnetron sputtering[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2013 (in Chinese).
- [14] 张敏,梁卉,张志丹,等. W-AIN 高温太阳光谱选择吸收涂 层的结构优化与实验验证[J]. 中国科学:技术科学, 2016, 46(1):46.

ZHANG M, LIANG H, ZHANG Z D, et al. Structure optim-

ization and experimental verification of W-AIN high temperature solar spectrum selective absorption coatings[J]. Science Sinica Technology, 2016, 46(1): 46 (in Chinese).

- [15] ZHANG Q C, MILLS D R. Very low-emittance solar selective surfaces using new film structure[J]. Journal of Applied Physics, 1992, 72(7): 3013-3021.
- [16] ZHANG Q C, MILLS D R. New cermet film structures with much improved selectivity for solar thermal applications[J]. Applied Physics Letters, 1992, 60(5): 545-547.
- [17] 丁大伟. 高温太阳能选择性吸收涂层的设计[D]. 上海: 上海交通大学, 2008.
 DING D W. Design of high-temperature solar selective solar absorber[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2008 (in Chinese).
- [18] KENNEDY C E. Review of mid-to high-temperature solar selective absorber materials[J]. National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-520-31267, 2002. https://www.nrel. gov/docs/fy02osti/31267.pdf
- [19] 唐晋发,郑权.应用薄膜光学[M]. 上海:上海科学技术出版 社, 1984: 39-42.
 TANG J F, ZHENG Q. Applied optics in thin films[M].
 Shanghai: Shanghai Science & Technology Press, 1984: 39-42 (in China).
- [20] BRUGGEMAN D A G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen[J]. Annalen Der Physik, 1935, 416: 636-664.
- [21] 史月艳, 那鸿悦. 太阳光谱选择性吸收膜系设计、制备及测 评[M]. 北京: 清华大学出版社, 2009: 35-32.
 SHI Y Y, NA H Y. Design, preparation and evaluation of solar spectral selective absorption membrane system[M].
 Beijing: Tsinghua University Press, 2009: 35-32 (in Chinese).

(责任编辑:常青)