

分层化金属陶瓷光热转换涂层的 微结构构筑与热稳定性*

康亚斌¹⁾ 袁小鹏¹⁾ 王晓波²⁾ 李克伟^{1)†} 宫殿清¹⁾ 程旭东³⁾

1) (太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

2) (晋中学院物理与电子工程系, 晋中 030619)

3) (武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(2022年8月26日收到; 2023年1月6日收到修改稿)

针对金属陶瓷基光热转换涂层高温热稳定性不足的核心问题, 提出构筑吸光纳米颗粒分层化结构来替代传统金属陶瓷涂层中纳米颗粒随机分布的结构, 这不仅可以抑制高温下涂层中纳米颗粒的团聚和长大, 而且能够增强涂层与太阳光的交互作用, 达到热稳定性和选择吸收性能的同步提升. 基于此思想, 本文设计并制备了 Cr/AlCrN/AlCrON/AlCrO 多层金属陶瓷光热转换涂层, 对其微结构、光学性能和热稳定性进行了详细的研究. 研究表明, 沉积态涂层的吸收率达到了 0.903, 发射率为 0.183, 而且在 500 °C、大气环境下退火 1000 h 后, 涂层的吸收率竟提高至 0.913, 发射率也仅有 0.199, 表现出良好的光谱选择吸收性和优异的高温热稳定性. 微观组织分析发现, 在 AlCrON 吸收层内形成了 AlN, Cr₂N 纳米颗粒嵌于非晶陶瓷电介质基体的稳定双相复合结构, 并且 AlN, Cr₂N 纳米颗粒呈分层化规则排列. 时域有限差分 (FDTD) 模拟表明, 纳米粒子的分层化分布可以将光子囚禁在 AlCrON 层内, 从而增强太阳光和涂层的作用时间和强度, 有助于提升涂层对太阳光的吸收, 而且退火过程中纳米颗粒的长大减小颗粒之间的间距, 使得涂层消光光谱红移, 能够更好地匹配太阳辐射谱, 同时这种特殊的结构能够有效地避免纳米颗粒之间的团聚, 从而实现涂层选择吸收性能和热稳定性的双重调控.

关键词: 光热转换涂层, 热稳定性, 选择吸收性能, 微结构

PACS: 71.35.Cc, 42.79.Wc, 74.25.Gz, 78.68.+m

DOI: 10.7498/aps.72.20221693

1 引言

随着煤炭、石油和天然气等化石能源的过度开采和利用, 由此引发的能源紧缺、环境污染等问题已无法回避, 发展新能源也因此成为了未来人类社会可持续发展的必然选择. 在各种新能源中, 太阳能热利用以其简单、直接和高效等特点, 有着无可比拟的发展优势^[1], 但太阳光到达地球表面后, 由

于其能量密度较小且不连续, 无法进行大规模的开发利用. 为了将太阳能转换成高品位热能, 必须使用光热转换涂层来提高热转换效率, 光热转换涂层也被公认为是太阳能热利用的“核芯”.

光热转换涂层是一类对太阳光具有选择吸收效果的特种涂层, 即在太阳光谱范围 (0.3—2.5 μm) 具有高吸收比, 在红外波段 (2.5—25.0 μm) 具有低发射比, 从而能够高效地将太阳光转换为热能. 随着太阳能热利用技术的不断发展, 要求光热转换涂

* 山西省自然科学基金 (批准号: 202103021224063)、晋中学院“1331 工程”重点创新团队项目 (批准号: jzxyjxcxd202104) 和国家自然科学基金 (批准号: 52002159) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: likewei@tyut.edu.cn

层还必须兼具良好的热稳定性^[2],如基于熔融盐介质的槽式太阳能热发电系统要求工作温度达 550 °C^[1,3]以上,如此高温会加剧原子的扩散以及与环境气体的反应,造成光热转换涂层选择吸收性能的衰减,甚至完全丧失.因此,发展选择吸收性能和热稳定性俱佳的光热转换涂层是大规模推广太阳能光热应用的关键.

在现有的光热转换涂层中,由金属纳米颗粒随机嵌于陶瓷电介质形成的金属陶瓷(或称金属-电介质)涂层^[4,5],可以通过控制纳米粒子含量、尺寸和形状等参数,获得高的选择性吸收效果^[6],是目前应用最为广泛的光热转换涂层.然而,在高于 500 °C 工况下,涂层中的金属纳米颗粒由于热稳定性差,易发生长大、团聚及层间扩散等不稳定行为,如 Barshilia^[7]制备的 Ti/AlTiN/AlTiON/AlTiO 光热转换涂层不仅吸收率达到 0.93,发射率也在 0.16—0.17,而且在 350 °C、大气环境下可稳定 1000 h 以上,但当服役温度高于 450 °C 时便会发生显著的吸收率降低的现象,其主要原因是高温改变了纳米颗粒的原有光学特性,并破坏了涂层的微结构和吸收机制,致使涂层的选择吸收性能发生不可逆衰减,即金属陶瓷光热转换涂层的高温热稳定性不足,已成为制约其应用的瓶颈问题.

为了提高金属陶瓷光热转换涂层中纳米颗粒的高温热稳定性,以往的研究主要集中在 3 个方面:1) 添加合金元素形成更加稳定的纳米粒子^[8–10],通过减小晶界能来抑制高温下的粗化行为,如 Wang 等^[8]发现将 Ti 引入到 W 粒子中形成 WTi 合金纳米颗粒,能够抑制 W 原子的热扩散和纳米颗粒的团聚现象,显著地提高涂层的热稳定性,但尚无法满足大气条件下长时间高温服役的要求,且该方法存在掺杂元素易扩散的弊端,会降低涂层的耐高温性和抗腐蚀性能;2) 在纳米颗粒表面形成氧化物薄膜^[11,12],使其在高温下不易长大,如 Gao 等^[13]通过在 Ag 纳米粒子表面沉积 SiO₂ 薄层,制备出的 Ag@SiO₂ 纳米粒子表现出更好的热稳定性,但由于覆盖氧化物钝化膜的工艺复杂,规模化应用前景有限;3) 利用过渡金属氮化物替代金属纳米颗粒作为吸光组元^[14–16],如 Du 等^[17]选用 Ti_{0.5}Al_{0.5}N/Ti_{0.25}Al_{0.75}N/AlN 双吸收层太阳光谱选择性吸收涂层,其吸收率高达 0.945,发射率也仅有 0.04,但在长时间、高温服役中仍存在纳米粒子失稳分解的

问题,这会造成价键的破坏和 N 原子的逸出.

值得注意的是,金属陶瓷光热转换涂层中纳米颗粒的热稳定性除了受热力学因素影响外,还与涂层的微结构,如纳米颗粒的尺寸、分布特征以及结合状态等因素密切相关^[18–20].然而,常规的制备方法无法兼顾金属陶瓷涂层结构和金属纳米颗粒特性的调控,因为金属相的结晶滞后于陶瓷相,且两者之间的润湿性较差,导致金属纳米粒子极易发生聚集,从而造成尺寸、形态、分布特征不合理,致使现有的研究均将纳米颗粒和陶瓷电介质的混合物视为一种等效介质,忽略了纳米颗粒尺寸和形状的影响,存在明显的局限性,这也是以往研究未能使金属陶瓷光热转换涂层热稳定性取得突破性改善的根本原因.

研究发现^[21],通过在过渡金属氮化物晶界引入非晶,可以形成纳米粒子植于非晶的稳定双相复合结构,非晶由于没有晶界,可以闭塞原子快速扩散的通道,降低 N, O 等元素的扩散,提高纳米粒子的热稳定性.同时,研究还发现,纳米颗粒的分层化排列可以使涂层的消光光谱向红外方向移动,能够更好地匹配太阳光谱,显著优化涂层的选择吸收性能^[22].因此,将金属陶瓷纳米颗粒随机分布的传统结构替换为规律的分层化结构,可望在保持优异选择吸收性能的前提下,有效地抑制纳米颗粒在高温下的不稳定行为,得到优异的高温热稳定性.为此,本文详细地研究了分层化金属陶瓷光热转换涂层的构筑与光学性能,并分析了其光谱选择性吸收行为和热稳定性强化机制.

2 实验方法

2.1 分层化金属陶瓷光热转换涂层的制备

选用尺寸为 30 mm × 40 mm × 1 mm 的 304 不锈钢为基片,实验之前先将不锈钢片表面的塑料保护膜撕掉,放入盛有丙酮的烧杯中进行超声清洗 15 min,以去除表面附着的黏胶,再放入无水乙醇中超声清洗 15 min,除去不锈钢基片上的清洗液,然后用去离子水冲洗掉表面附着的乙醇,并在氮气下烘干.然后,将样品悬挂于腔室中间的旋转架上,旋转架的转速和样品的悬挂高度以及样靶间距(样片与靶材的距离)均可以调节,本实验中基片的旋转速度设定为 4 r/min,样靶间距为 270 mm.

所制备的膜系结构如图 1 所示, 选择 AlCrN 和 AlCrON 分别作为两层吸收层; Cr 为红外反射层, 可减少涂层和基体间的热应力; AlCrO 为减反射层, 可减少涂层整体的氧化. 即涂层从基体到顶部依次为 Cr 层、AlCrN 层、AlCrON 层、AlCrO 层.

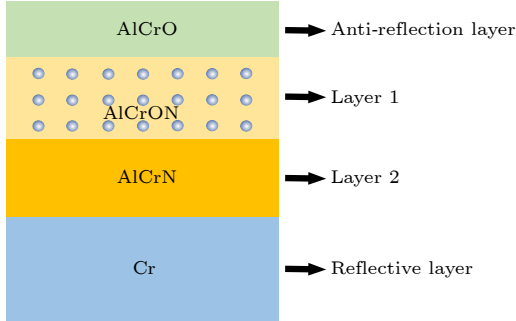


图 1 Cr/AlCrN/AlCrON/AlCrO 多层金属陶瓷光热转换涂层结构示意图
Fig. 1. Schematic diagram of the Cr/AlCrN/AlCrON/AlCrO multi-layer solar spectral selective absorbing coating.

采用离子源辅助多弧离子镀技术, 利用阴极电弧等离子体空间分布不均匀的特性来构筑具有分层化微结构的金属陶瓷光热转换涂层, 其沉积原理如图 2 所示. 当阴极电弧等离子体从一个圆平面蒸发向反应气氛中移动时, 该移动方向上半球空间内的球面粒子浓度分布可以由下式表示 [23]:

$$f(n) = (\cos\theta)^\beta, \quad (1)$$

式中, $f(n)$ 表示半球空间内粒子浓度; θ 表示空间方位角; β 为形状因子, $\beta = 0$ 时粒子呈球状分布, $\beta > 0$ 时则代表粒子分布呈椭圆状. 由 (1) 式可知, 金属离子由阴极靶表面移动到外部空间时分布不均匀, 利用此特性可以制备一些特殊结构的材料. 采用的阴极靶为 $\text{Cr}_{30}\text{Al}_{70}$ 圆平面合金靶, 阴极电弧

等离子体源于阴极靶表面, 在空间上的分布以靶面法线为中心对称轴, 如图 2(a) 所示, 阴极靶表面弧光放电产生的等离子体在腔室空间内分布不均匀, 靠近靶面法向的低角度区域离子浓度高, 高角度区域离子浓度低, 所形成的等离子体空间浓度分布如图 2(b) 所示, 等离子体主要包括 Cr^+ , O^+ , Al^+ 和电子, 其中金属离子分布如图 2(b) 中的蓝色实线所示, 而 Cr^+ 由于质量大、扩散速度慢, 主要集中于靶表面法向的空间区域, 如图 2(b) 中的黄色虚线所示, Al^+ 质量小、扩散速度快, 可以向靶面法向高角度区域扩散, 其分布如图 2(b) 中的绿色虚线所示. 值得注意的是, 由于反应气体在真空室内是均匀分布的, 当炉室内气体浓度过量 (如图 2(b) 中青色双点虚线 n_k 区域内) 时, 此时的金属离子被完全氧化, 所形成的涂层为氧化物; 而当气体浓度较低 (如图 2(b) 中紫色点虚线 n_l 区域内) 时, 在沉积过程中存在气体浓度和金属离子浓度相等的区域, 可以将靶面空间分为 3 个区域, 如图 2(b) 中的黑色实线所示, 其中区域 1 和区域 3 气体浓度过量, 将会形成完全的氧化物/氮化物结构, 而区域 2 是金属浓度过量, 反应气体不足以完全与 Cr^+ , Al^+ 发生反应, 在该区域沉积将会形成氧化物/氮化物和金属的复合结构. 如图 2(c) 所示, 当基片依次旋转经过这 3 个区域时, 便会形成非晶与晶体交替的纳米复合多层的结构. 由于等离子体空间中浓度分布不均匀, 不同离子的扩散速度也不同, 因此, 通过控制样片在等离子体空间中的位置和样靶距离来调控粒径的差别. 此外, 通过改变基体自转速率调整分层化间距, 通过改变镀膜时间调整膜层厚度, 通过控制气体流量、压强、电流等调控膜层具体成分, 具体制备工艺参数如表 1 所列.

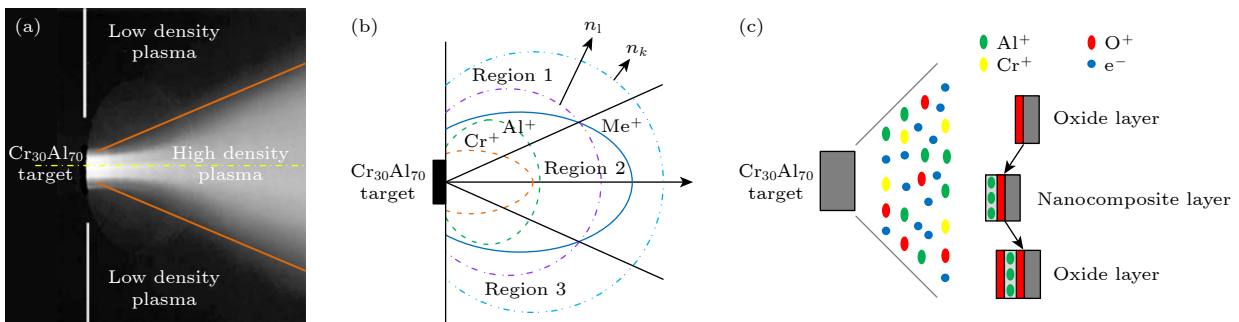


图 2 (a) 阴极电弧等离子体光学照片; (b) 靶面等离子体浓度空间分布示意图; (c) 分层化金属陶瓷光热转换涂层的构筑原理示意图
Fig. 2. (a) Distribution of plasma injected into the chamber; (b) spatial distribution diagram of plasma concentration (b) on target surface; (c) schematic diagram of construction principle of layered cermet photothermal conversion coating.

表 1 分层化金属陶瓷涂层的多弧离子镀制备工艺参数

Table 1. Detailed deposition parameters of layered cermet photothermal conversion coating.

	Ar/sccm	N ₂ /sccm	O ₂ /sccm	Time/s
Cr	130	0	0	900
AlCrN	100	30	0	90
AlCrON	120	30	10	120
AlCrO	0	0	130	120

2.2 光学性能测试

采用 UV-3600 紫外-可见-近红外分光光度计 (配有 150 mm 积分球) 测试涂层在 0.3—2.5 μm 波段的反射光谱, 采用 Bruker Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪 (配有 A562-G/Q 积分球) 测试涂层在 2.5—25.0 μm 波段 (对应波数为 4000—400 cm⁻¹) 的反射光谱. 根据所得到的反射光谱数据, 结合公式进行数值积分计算得出涂层的吸收率 (α) 和发射率 (ε), 具体的计算公式如下 [24–26]:

$$\alpha = \frac{\int_{0.3}^{2.5} I_{\text{sol}}(\lambda) (1 - R(\lambda)) d\lambda}{\int_{0.3}^{2.5} I_s(\lambda) d\lambda}, \quad (2)$$

$$\varepsilon = \frac{\int_{2.5}^{25} I_b(\lambda) (1 - R(\lambda)) d\lambda}{\int_{2.5}^{25} I_b(\lambda) d\lambda}, \quad (3)$$

式中, $I_{\text{sol}}(\lambda)$ 为 AM1.5 时的太阳辐射功率; $I_b(\lambda)$ 为室温下的黑体辐射功率; $R(\lambda)$ 为涂层的反射率.

对涂层进行退火的过程中, 根据如下公式判断涂层是否失效 [27]:

$$\text{PC} = -\Delta\alpha + 0.5\Delta\varepsilon, \quad (4)$$

式中, PC 为性能标准 (performance criteria, PC), $\Delta\alpha = \alpha_{\text{aged}} - \alpha_{\text{unaged}}$, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{aged}} - \varepsilon_{\text{unaged}}$, 服役过程中要求 $\text{PC} \leq 0.05$, 否则即判定为失效.

2.3 微结构表征

采用掠入射 X 射线衍射 (grazing incidence XRD, GI-XRD) 测试涂层的物相组成, 入射角在 1.5°—2.5° 之间, 扫描速度为 4(°)/min, 扫描范围为 10°—90°; 采用冷场发射扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM, JSM 6700F) 对涂层的表面和截面进行表征; 为了获得涂层的整体形貌, 采用聚焦离子束 (focused ion beam, FIB, Tescan

Lyra 3) 技术切取透射样品, 然后, 采用透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM, FEI Tecnai G²F30) 分析涂层微结构的演变规律.

2.4 光谱特性模拟

FDTD 模拟是一种基于有限时域差分方法的数值模拟方法, 用于分析微米和纳米级别的光电子器件. 它能够进行自主建模, 并自动优化非均匀网格, 进行并行计算, 从而模拟纳米颗粒在场中的光吸收作用. FDTD 利用变量离散的方式将原本含有连续变量的麦克斯韦旋度方程转换成含有有限个未知数的差分方程, 按照 Yee 网格划分, 将电磁场分量在时间和空间上按照特定的离散方式划分, 保证每一个电场 (或磁场) 分量周围都有 4 个磁场 (或电场) 分量环绕, 再对其进行相应的数值计算求解 [28–30]. 麦克斯韦旋度方程如下:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (5)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = -\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J}, \quad (6)$$

式中, \mathbf{E} 为电场强度; \mathbf{B} 为磁感应强度; \mathbf{H} 为磁场强度; \mathbf{D} 为电位移矢量; \mathbf{J} 为电流密度.

本文中 FDTD 仿真结构为球形 AlN, Cr₂N 纳米颗粒, 而根据作用对象的不同, 光散射的主要理论包括 Rayleigh 和 Mie 理论. 前者适用于小的球形介电物质, 后者则适用于所有球形材料, 因此对于本文中的球形 Cr₂N 纳米颗粒, 选用 Mie 理论更为合适. 在边界条件确定的情况下, 消光截面 (C_{ext}) 可由一系列多级振荡获得. 当粒子的半径远远小于辐射波长时 ($2R \ll \lambda$), 只考虑偶极振荡. 根据 Mie 理论, 可由下式表示出消光截面 [31]:

$$C_{\text{ext}} = \frac{24\pi^2 R^3 \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (7)$$

式中, ε_m 为介质的介电系数, $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ 为复介电函数. 在发生共振时, $\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m$.

计算过程中, 采用全场/散射场光源 (total-field scattered-field, TFSF) 引入入射波, 波长范围在 20—2500 nm 间取值; 边界条件为完美匹配层 (perfect matched layer, PML); 在模拟空间设置吸收和散射监视器, 以获得吸收和散射光谱; 添加 DFTMonitor 用于获取纳米颗粒内部和周围的电场强度分布. 应用该方法实时仿真纳米颗粒与光

的作用过程, 得出纳米颗粒及其周围的电场分布图, 并通过将吸收光谱和散射光谱进行叠加计算后得出纳米颗粒的消光光谱.

3 实验结果

3.1 涂层的热稳定性与光谱选择吸收性能

图 3 为 500 °C、大气条件下退火 1000 h 过程中涂层的反射光谱曲线, 可以看到, 热处理后涂层的反射率在 0.3—2.5 μm 的波长范围内相对降低, 在 2.5 μm 处的反射率也仅有 0.183, 同时在 2.5—25 μm 范围内呈上升趋势, 由于涂层的光谱反射率反比于涂层的吸收率和发射率, 即退火后涂层并未发生选择吸收性能的衰减, 具体性能如表 2 所列, 可以看到退火过程中涂层的吸收率整体呈现增大的规律, 发射率虽有波动, 但涂层的 PC 值始终保持在远低于失效值 (PC = 0.05) 的范围内, 体现出良好的高温热稳定性.

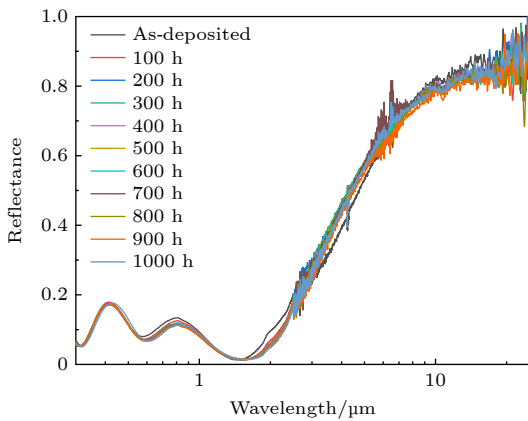


图 3 沉积态与 500 °C、大气条件下退火 1000 h 后涂层的反射光谱曲线

Fig. 3. Reflectance spectra of the coating before and after annealed at 500 °C for 1000 h in air.

由于高温会诱发原子的扩散和迁徙, 促进涂层中纳米粒子的长大和团聚, 而纳米粒子的失稳往往会造成光学性能的劣化 (吸收率减小、发射率增大), 如 Tsai 等 [32] 发现 CrN(H)/CrN(L)/CrON/Al₂O₃ 多层结构光热转换涂层在 500 °C、大气条件下加热 2 h, CrN(L) 层便会发生氧化, CrON 则会转变为 Cr₂O₃, 致使涂层光谱选择吸收性能骤降, 进而引起涂层的失效. 然而, 本文所制备的涂层在长时间退火过程中却出现了吸收率增大的反常现象, 考虑到涂层的光学性能演变与涂层的相组成、成分和

微结构密切相关, 这表明退火过程中涂层的微结构必然发生了变化, 须对涂层的微结构进行表征以明确涂层光学性能的演变机理和热稳定性强化机制.

表 2 500 °C、大气条件下退火 1000 h 过程中涂层的吸收率、发射率和 PC 值

Table 2. Absorptivity, emissivity and PC value of the coating during annealing for 1000 h at 500 °C in atmosphere.

Holding time/h	α	ε	α/ε	PC
0	0.903	0.183	4.94	—
100	0.909	0.208	4.37	0.00655
200	0.913	0.190	4.81	-0.00655
300	0.913	0.200	4.57	-0.0014
400	0.914	0.194	4.71	-0.0053
500	0.914	0.206	4.43	0.00065
600	0.914	0.201	4.55	-0.0019
700	0.914	0.192	4.77	-0.0065
800	0.915	0.212	4.31	0.0027
900	0.916	0.219	4.18	0.00505
1000	0.913	0.199	4.60	-0.0021

3.2 涂层的微结构

图 4 是 500 °C、大气条件下退火 1000 h 前后涂层的 GI-XRD 图谱, 可以看出沉积态涂层只有 AlN(200) 和 Cr₂N(111) 晶面对应的 2 个衍射峰, 且 Cr₂N 衍射峰很弱, 说明此时 Cr₂N 的结晶程度相对较低, 同时衍射峰的宽化表明沉积态的涂层中含有非晶. 在经过 1000 h 热处理后, 在 $2\theta = 44.4^\circ$ 处, AlN 的峰明显减弱, 而在 $2\theta = 42.4^\circ$ 处 Cr₂N 的峰明显加强, 并且在 $2\theta = 40.3^\circ, 43.5^\circ, 55.9^\circ,$

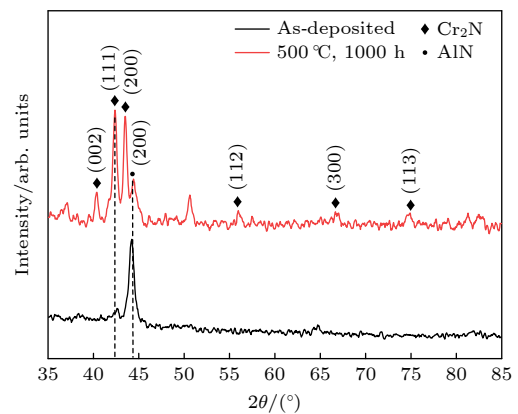


图 4 沉积态和 500 °C、大气条件下退火 1000 h 后涂层的 GI-XRD 图谱

Fig. 4. GI-XRD patterns of the coating before and after annealed at 500 °C for 1000 h in air.

66.7°, 74.9°处均出现 Cr_2N 的衍射峰, 这说明在热处理的过程中, 涂层中形成了较多的 Cr_2N 晶体. 此外, 退火前后的 GI-XRD 图谱中始终不存在氧化物的衍射峰, 表明涂层中仅发生氮化物相对含量的变化, 没有新相生成, 而 O 元素则一直以非晶的形式存在于涂层中.

退火过程中 Cr_2N 相的形成必然会引起吸收层填充因子的改变, 从而会改变涂层的吸收选择性, 同时也可能引起纳米颗粒团聚现象的发生, 为此需要对涂层的微结构进行表征. 图 5 为涂层在 500 °C、大气条件下退火 1000 h 后涂层的 TEM 图. 从图 5(a) 能够观察到明显的四层结构, 各层厚度依次为: Cr(218 nm), AlCrN(145 nm), AlCrON(203 nm), AlCrO(95 nm), 且各层之间的界面较为清楚, 其中 AlCrN 层没有发现明显的晶体相, AlCrO 层主要为非晶结构, 在 AlCrON 层中观察到了清晰的分层化结构. HRTEM 结果表明, AlCrON 吸收层由纳米晶-非晶交替排列, 非晶相将纳米颗粒层均匀的分隔开, 在沉积态就呈现出这种结构, 高温退火后, 这种结构仍然存在且无明显变化. 此外, 图 5(d) 和图 5(f) 中相应 IFFT 图像呈现的 d 值分别为 2.12, 2.26 和 1.88 nm, 测量值能与 AlN 相的 (200) 面和 Cr_2N 相的 (111) 面和 (201) 面很好地匹配, 该结果与 GI-XRD 中所得结果一致. 稳定的化学成分有助于涂层获得优异的光谱选择吸收性和热稳定性,

退火后涂层各层的能量分布谱 (energy dispersive spectroscopy, EDS) 分析如表 3 所列. 从表 3 可以看出, 退火前后各层成分变化不大, 溅射过程中引入了部分 O 元素, 形成了非化学计量形式的金属氧化物, 有利于增加涂层中的电荷载流子密度, 改善光学带隙和电阻率^[33], 而且该类型的薄膜表现出良好的化学和热稳定性^[34].

涂层的吸收率与其相组成和微结构密切相关, 而涂层的发射率则更多取决于其表面状况, 图 6 为涂层退火前后的表面形貌, 从图 6(a) 中可以看出, 沉积涂层表面较为平整, 但分布着少量的大颗粒, 其形成主要是由于在阴极斑点处过高的功率密度, 使得一些液滴从表面喷射出来, 形成大颗粒污染. 而从退火后的表面形貌来看, 大颗粒减少, 表面分布着较为均匀的小颗粒, 表面的大颗粒可能是由于在退火处理的过程中与涂层基体发生了扩散, 但扩散并不充分, 因此在涂层表面又形成了较为均匀的小颗粒; 也可能是因为热处理时, 在升温 and 降温的过程中, 涂层基体和其表面的大颗粒都会发生膨胀, 而两者的热膨胀系数不同, 导致两者膨胀不一致, 从而在大颗粒周围形成一定的拉应力或压应力, 这种现象出现在每一次的升温 and 降温过程中, 随着多次热处理过程的作用, 形成了循环应力, 经过多次循环就导致大颗粒变形, 发生破碎或形成较为均匀的小颗粒^[35], 这有利于涂层发射率的降低.

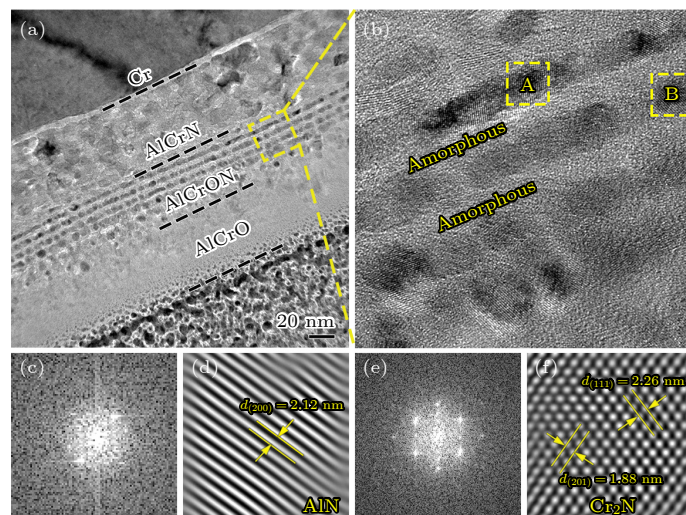


图 5 500 °C、大气条件下退火 1000 h 后涂层的 TEM 图 (a) AlCrON 基光热转换涂层的 TEM 明场像; (b) AlCrON 亚层的 HRTEM 图; (c), (e) 分别为图 (b) 中 A, B 处所对应的 FFT 图; (d), (f) 分别为图 (b) 中 A, B 处所对应的 IFFT 图

Fig. 5. TEM image of the coating after annealed at 500°C for 1000 h in air: (a) TEM bright field image of AlCrON based photo-thermal conversion coating; (b) HRTEM of the AlCrON low metal volume fraction absorbing layer; (c), (e) the FFT images of areas A, B denoted in Figure (b), respectively; (d), (f) the IFFT images of areas A, B denoted in b, respectively.

表 3 沉积态和 500 °C、大气条件下退火 1000 h 后涂层各层的 EDS 成分

Table 3. EDS composition of the coating before and after annealed at 500 °C for 1000 h in air.

		N	O	Al	Cr
As-deposited	AlCrN	15.15	0	63.00	21.85
	AlCrON	6.00	43.06	41.89	9.04
	AlCrO	0	54.13	36.99	8.88
Annealed	AlCrN	14.43	0	64.63	20.94
	AlCrON	6.14	44.20	41.68	7.99
	AlCrO	0	54.30	36.72	8.98

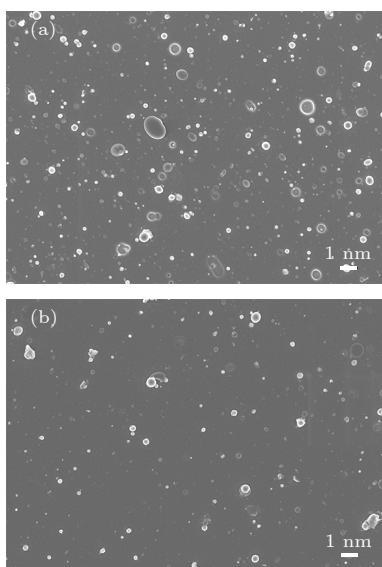


图 6 涂层的表面形貌 (a) 沉积态; (b) 500 °C、大气条件下退火 1000 h 后

Fig. 6. Surface morphology of the coating: (a) The as-deposited coating; (b) the coating annealed at 500 °C for 1000 h.

4 分析讨论

4.1 分层化金属陶瓷光热转换涂层的光谱选择吸收特性

由上述测试和表征可知, AlCrON 基金属陶瓷光热转换涂层不仅具有良好的光谱选择吸收性, 而且在 500 °C、大气条件下表现出了优异的热稳定性, 这与纳米颗粒的分层化分布有着密切关系, 为此, 采用 FDTD 对分层化结构金属陶瓷光热转换涂层的光谱吸收特性进行模拟, 分别建立了如图 7 所示的 4 种分层化结构: 相同尺寸的纳米颗粒分层化排列 (图 7(a))、相同尺寸的纳米颗粒随机分布 (图 7(b))、不同尺寸的纳米颗粒分层化排列 (图 7(c)) 和不同尺寸的纳米颗粒随机分布 (图 7(d)).

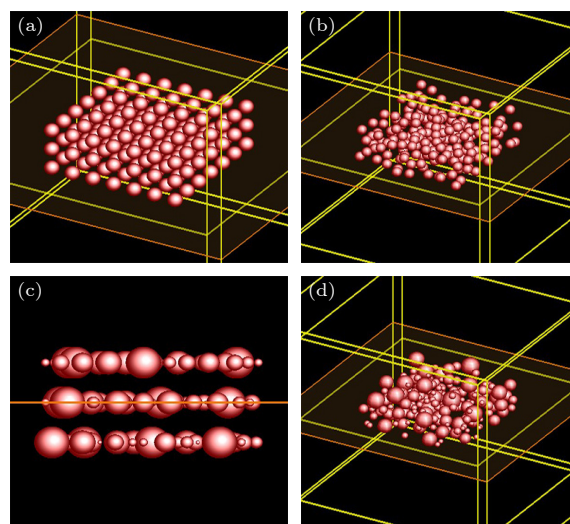


图 7 FDTD 模拟的 3D 模型图 (a) 同半径颗粒分层化排列; (b) 同半径颗粒随机排列; (c) 不同半径颗粒分层化排列; (d) 不同半径颗粒随机化排列

Fig. 7. 3D models of FDTD simulations: (a) Layered arrangement of particles with the same radius; (b) random arrangement of particles with the same radius; (c) particles with different radius are arranged in layers; (d) random arrangement of particles with different radius.

基于涂层的物相分析结果, 本文选用 Cr_2N 纳米颗粒模拟了这 4 种结构对太阳光的光吸收效果, 并分析了纳米颗粒分布对涂层选择吸收性能的影响. 图 8(a)—(d) 为 4 种结构在 $\lambda = 345 \text{ nm}$ 下的电场分布图, 如图 8(a), 在等粒径纳米颗粒的间隙电场均匀分布 (图中表现为“热点”), 而处于边缘的纳米颗粒侧面电场表现较弱, 可见纳米颗粒间的交互作用能够使场局部化增强, 而等粒径的随机分布 (如图 8(b)) 中“热点”明显稀疏, 尤其是间距较大的颗粒之间, 电场强度很弱. 对于不同粒径的随机分布结构 (如图 8(d)), 其颗粒间的电场作用强度更高, 但分布存在明显的不均匀性, 这主要是因为只有颗粒间距在一定范围内, 纳米颗粒之间才会产生电场的交互作用, 当间距过大时则不会出现电场的交互增强. 而在分层化结构中 (图 8(c)), 合理的间距保证了均匀存在的电场作用, 能够让每一个纳米颗粒都与周围粒子共同作用, 并且在不同粒径的分层化结构中, 颗粒间的电场强度值更高, 这是由于多个纳米颗粒共同作用时, 表面可产生振荡的自由电子数也会随之增加, 共振效果增强, 吸收作用也就更强烈.

在纳米颗粒阵列中, 颗粒本身具有一定的吸光能力, 而光在其中的散射作用能够增加光与纳米颗

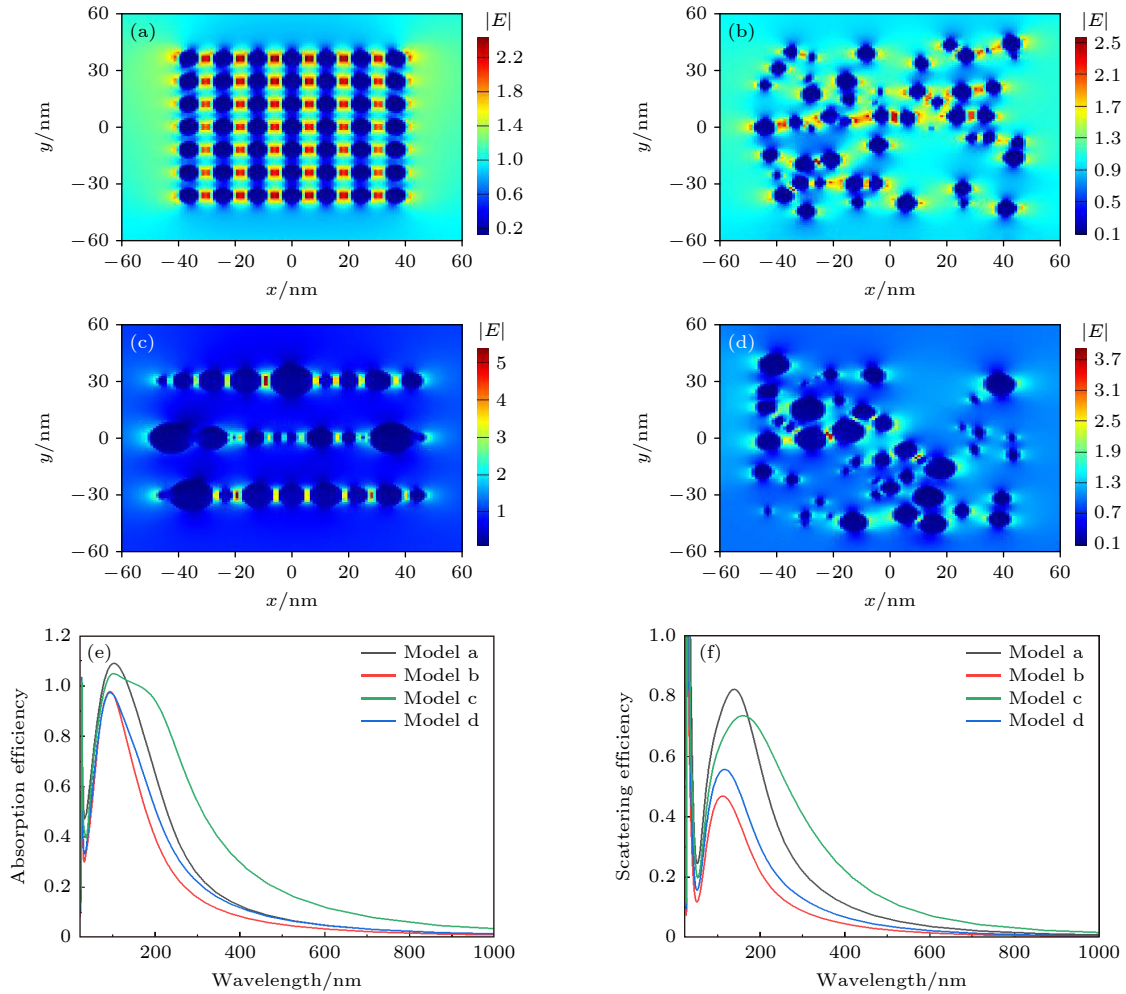


图 8 FDTD 模拟 Cr_2N 纳米颗粒阵列电场分布图及其吸收、散射光谱图 (a) 同半径颗粒分层化排列; (b) 同半径颗粒随机排列; (c) 不同半径颗粒分层化排列; (d) 不同半径颗粒随机排列; (e) 4 种结构的吸收光谱图; (f) 4 种结构的散射光谱图

Fig. 8. FDTD simulation of the Electric field distribution, absorption and scattering spectra of Cr_2N nanoparticle array: (a) Layered arrangement of particles with the same radius; (b) random arrangement of particles with the same radius; (c) layered arrangement of particles with different radius; (d) random arrangement of particles with different radius; (e) absorption spectra of four models; (f) scattering spectra of four models.

粒的交互作用时间和强度, 进一步加强纳米颗粒对光的吸收, 在金属陶瓷光热转换涂层中, 没有光的透过, 而光的反射作用在涂层中仅改变光的传播方向, 因此本文模拟了 4 种不同结构的吸收光谱和散射光谱. 如图 8(e) 和图 8(f) 所示, 与随机分布相对比, 分层化结构的吸收峰红移至 170 nm 附近且吸收峰更强, 散射作用也较随机分布阵列有所增强, 其中不同粒径的分层化结构吸收范围更广, 对长波的吸收更强, 发生散射的波长范围也更广, 更有利于光在吸收层内的多次吸收与散射. 在不同粒径的分层化光热转换涂层中, 小尺寸的纳米颗粒主要靠其本身的带间跃迁完成对光的吸收, 并通过表面等离子体共振提高其光吸收能力, 而较大尺寸的纳米颗粒除本身的吸收作用外, 其余不能被颗粒直接吸

收的部分会通过散射在涂层中继续作用, 即分层化结构能够将太阳光囚禁在吸收层内部, 从而增加太阳光与涂层的作用时间和作用强度, 使得太阳光在纳米颗粒间能够进行多次吸收, 这也是本文所制备涂层具有良好光谱吸收特性的重要原因.

此外, 退火后涂层的吸收率由 0.903 提高至 0.913, 由 XRD 表征结果可知, 其原因在于退火后涂层中产生 Cr_2N 颗粒, 而在相同粒径和相同颗粒间距条件下 Cr_2N 都被证实其对光的吸收作用比 AlN 更强 (图 9(a) 和图 9(b)). 再对 Cr_2N 颗粒进行不同粒径和间距的模拟, 发现不同粒径、间距的纳米颗粒对太阳光的吸收作用也不同, 由模拟结果可知, 如图 9(c) 所示, 随着 Cr_2N 颗粒尺寸的增大 (由 4 nm 增大至 130 nm), 其对光的吸收作用逐渐

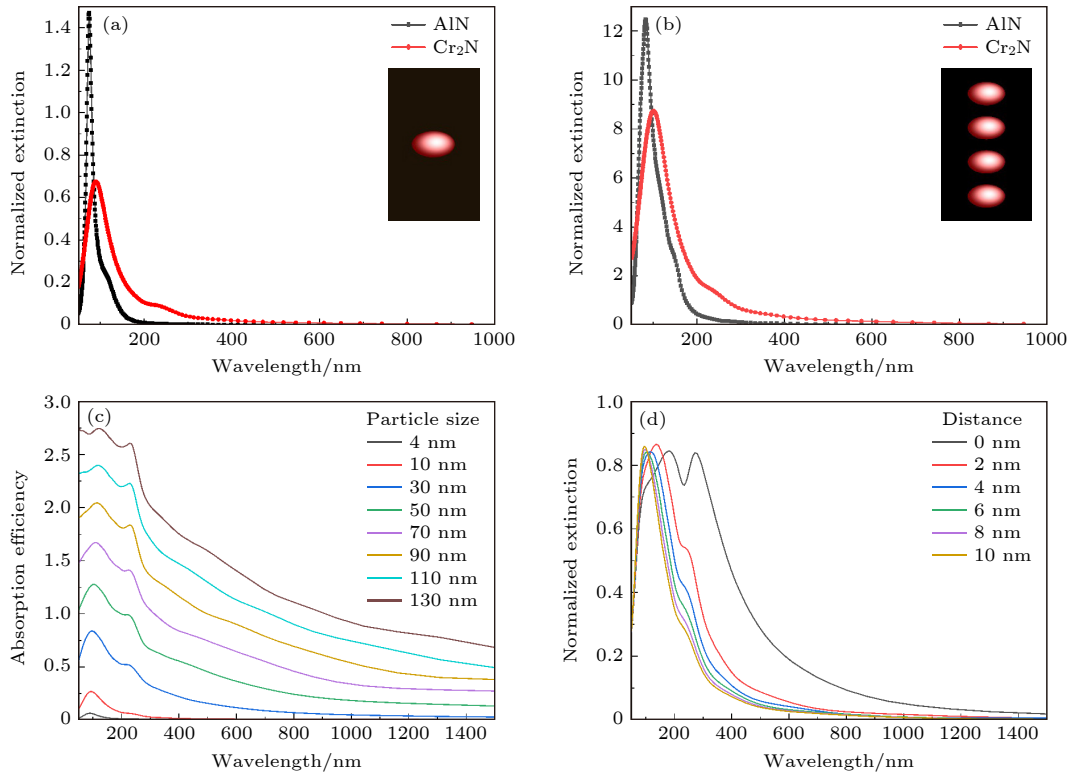


图 9 FDTD 模拟结果 (a) AlN 和 Cr₂N 颗粒相同尺寸的消光光谱; (b) AlN 和 Cr₂N 颗粒相同间距的消光光谱; (c) Cr₂N 颗粒不同尺寸大小的吸收光谱; (d) Cr₂N 颗粒不同间距大小的消光光谱

Fig. 9. FDTD simulation results: (a) Extinction spectra of AlN and Cr₂N particles with the same size; (b) extinction spectra of AlN and Cr₂N particles with the same spacing; (c) absorption spectra of Cr₂N particles with different size; (d) extinction spectra of Cr₂N particles with different spacing.

增强,而在 130 nm 处观察到吸收峰有左移的趋势,由此说明,纳米颗粒大小应控制在合理范围内,尺寸太小不利于光的吸收,尺寸太大则会破坏原有的吸收性能.同样,如图 9(d),随着 Cr₂N 纳米颗粒间距的减小(由 10 nm 减小至 0 nm),其对长波的吸收明显增强,但在具体的实验过程中,应结合退火过程中纳米颗粒是否容易团聚来选择合适的颗粒间距.总体来说,在合理范围内, Cr₂N 纳米颗粒的吸收性能随着尺寸的增大或间距的减小而逐渐增强.纳米颗粒尺寸增大,使得纳米粒子表面参与等离激元共振的自由电子数增加,增强了表面的共振效应,而颗粒间距的减小,则会让纳米颗粒之间的表面等离激元耦合作用在颗粒之间的间隙形成局部增强电场,纳米颗粒间电场能量增加,进一步激发近场增强效应,这也是退火过程中 Cr/AlCrN/AlCrON/AlCrO 涂层吸收率增大的主要原因.但是当 Cr₂N 尺寸大于 130 nm 时,其吸收峰最高点有向短波转移的趋势,即光谱特性发生劣化,而涂层在 500 °C、大气条件下经过足够长时间的退火处理,必然伴随涂层中纳米颗粒的长大,因此,在 500 °C

下退火更长时间,将导致分层化结构被破坏,涂层光谱选择吸收性能衰减,甚至失效.

综上所述,分层化金属陶瓷光热转换涂层中多种吸收机制共存.如图 10 所示,由于顶部减反射层和底部金属红外反射层的反射作用,进入涂层中的太阳光将被限制在涂层内部,此时大部分入射光将进入双吸收层内. AlCrON 层中呈现氮化物纳米颗粒-非晶电介质交替排列的结构,其中纳米颗粒的带间跃迁、小颗粒的振动以及颗粒间的共振能完成部分吸收,激发周围电场,使得太阳光与颗粒表面自由电子相互作用,增强电子集体振动,引起一种电磁波模式,即产生表面等离激元(SPPs)^[20,30],导致粒子内外近场区域的场放大,而外场作用下产生的这种表面等离激元波会被局限在纳米颗粒附近,且不会发生表面等离激元的传播,即所谓的局域表面等离激元共振(LSPR).表面等离激元共振会对入射光产生很强的吸收,在纳米颗粒附近产生很强的电场,也就是图 8 电场图中所示的“热点”,这种电场会在金属纳米颗粒附近的电介质材料中激发产生激子,实现近场增强.其余未被及时吸收

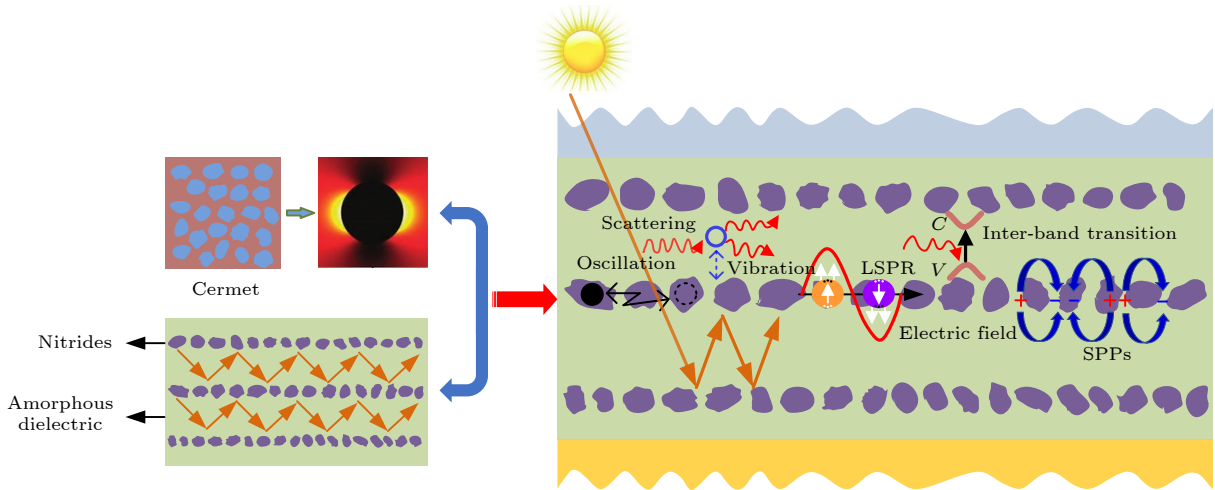


图 10 分层化结构的光谱吸收机理示意图

Fig. 10. Schematic diagram of spectra absorbing mechanism of layered structure.

的光将会被囚禁在分层化结构中进行多次散射. 在涂层中, 若同时实现散射增强和近场增强, 就能够有效提高涂层对太阳辐射的吸收^[36].

4.2 分层化金属陶瓷光热转换涂层的热稳定性强化机理

对于金属陶瓷光热转换涂层而言, 其热稳定性主要取决于纳米颗粒在高温下的稳定性, 同时也受非晶稳定性的影响. 本实验制备的沉积态涂层由少量纳米晶和非晶共同组成, 退火温度选用 500 °C, 低于晶化温度^[37], 因此涂层中只发生结构弛豫, 有利于增大涂层致密性. 在以往的研究中^[32], 涂层在大气条件下退火同时存在氧化和扩散现象, 容易造成选择性吸收涂层光学性能的不可逆退化. 但我们采用了 AlCrO 作为最外层, 该层主要成分为 Al₂O₃ 和 Cr₂O₃, 能够阻隔绝大多数 O 元素进入涂层内部, 大幅提升了涂层的抗氧化性. 因此在 500 °C 退火条件下, 扩散就成为主要问题. 高温下原子会发生扩散和迁徙, 从而引起涂层中氮化物纳米粒子的团聚长大, 从而造成光学性能的衰减. 而在本研究制备的分层化金属陶瓷光热转换涂层中, AlCrON 吸收层中纳米颗粒都被非晶包裹着, 利用非晶相填充到晶界处. 由于晶界、位错等缺陷是原子扩散的通道, 而非晶中没有晶界、位错以及晶体内部和晶体间的各种界面, 闭塞了原子扩散的通道, 能够抑制原子的快速扩散, 同时非晶的填充有效地抑制了高温下纳米颗粒的长大、团聚.

在亚稳态的非晶电介质中, 存在非晶密度分布

不均匀等微观结构的非均匀性, 致使非晶中存在特殊“缺陷”^[38], 这种“缺陷”导致非晶发生弛豫行为, 使涂层中原子重新排列, 有助于降低涂层的孔隙率, 使得非晶结构更加均匀且致密, 此时就形成了更稳定的亚稳态非晶的状态, 原子在这种致密的非晶电介质中难以进行扩散, 有助于抑制 Al, Cr 在涂层中的长程扩散. 同时, 这种稳定的非晶状态进一步确保了分层化微结构的稳定性.

多弧离子镀制备的薄膜中通常存在一些结构缺陷, 如空位, 在动力学中, 空位会成为原子扩散的通道. 在热处理过程中, 由于 Al 原子半径较小, 在 AlN 颗粒中容易发生扩散, 一方面这些 Al 原子会倾向于向外迁移, 以保持系统自由能尽可能低; 另一方面, 这些 Al 原子会更多地聚集到纳米颗粒表面, 占据扩散通道, 从而有效地阻碍 Cr 原子的扩散. 同时, 部分扩散到颗粒表面的 Al 原子在高温下易被氧化形成 Al₂O₃, 即纳米颗粒表面会被 Al 原子及其氧化物所覆盖 (如图 11 所示), 这能够有效地避免氮化物纳米颗粒间的 Ostwald 团聚熟化, 亦能起到高温条件下阻碍其他元素扩散的作用^[39].

而在进行长时间退火的条件下, 纳米颗粒表面所覆盖的氧化物可以看作是其表面的钝化层, 钝化的纳米颗粒起到钉扎作用, 将其余纳米颗粒分隔开, 有效地抑制了这些纳米颗粒的长程扩散, 确保了分层化微结构的稳定性. 涂层内 Al 原子与 O 的结合避免了在结构中引入新的物相, 可保证其结构的稳定性, 同时也降低了涂层内部微量游离态氧原子导致的原子空位, 减少扩散通道. 由此可见, 氮

化物纳米颗粒中, Al 原子的优先扩散及其部分氧化对保持分层化结构的稳定和进一步提高高温下的光学稳定性起着关键作用. 随着退火温度的升高和退火时间的延长, 涂层必定会达到失效状态, 我们预期, 其失效机理可能源于两方面: 一方面是在高温退火的过程中 O 元素的扩散导致吸收层纳米颗粒被氧化; 另一方面长时间退火导致纳米颗粒团聚长大, 这都将造成涂层性能的不可逆退化.

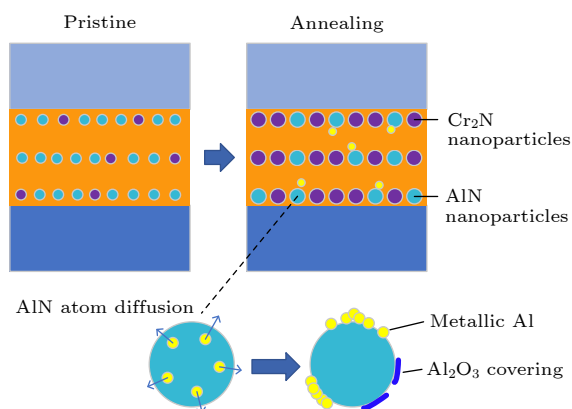


图 11 AlCrON 吸收涂层退火过程微观结构演变示意图
Fig. 11. Schematic diagram of microstructure evolution of AlCrON absorption coating during annealing.

5 结 论

本文针对金属陶瓷基光热转换涂层高温热稳定性不足的问题, 提出构筑吸光纳米颗粒分层化结构来替代传统金属陶瓷涂层中纳米颗粒随机分布结构的新思路, 设计并制备了 Cr/AlCrN/AlCrON/AlCrO 光热转换涂层, 研究了其微观组织特征, 分析了纳米颗粒分层化结构涂层的选择性吸收机理和热稳定性机理. 主要结论如下.

1) 采用多弧离子镀膜设计并制备了多层 Cr/AlCrN/AlCrON/AlCrO 光热转换涂层, 其吸收率达 0.903, 发射率为 0.183; 涂层在 500 °C、大气条件下退火 1000 h 后, 吸收率增大至 0.913, 发射率在 0.2 附近波动, PC 值稳定在 0.007 以下, 远小于失效标准 ($PC = 0.05$), 说明该涂层具有良好的高温热稳定性. 考虑到本文涂层的发射率偏高, 后期可通过优化 AlCrN, AlCrON 和 AlCrO 膜层的厚度、调整 AlCrON 内亚层的间距和降低表面粗糙度来增强干涉效应, 从而降低发射率.

2) 涂层的微结构分析表明, 在 AlCrON 吸收层中形成了 AlN 和 Cr₂N 纳米颗粒镶嵌于非晶基

体的稳定双相复合结构, 纳米颗粒被非晶均匀地分隔开, 而且纳米颗粒呈分层化排列. FDTD 模拟表明, 不同粒径的分层化结构选择吸收性更强, 其中不同的粒径和颗粒间距对光的作用强度也不同, 分层化结构能够增加光与涂层的作用时间和作用强度, 在涂层中实现多种吸收机制共同作用.

3) 双相复合结构中的非晶不仅抑制了高温下纳米颗粒的团聚长大, 还能通过弛豫行为有效地减少元素的长程扩散. 在热处理过程中, 纳米颗粒中 Al 元素向外扩散被部分氧化形成 Al₂O₃ 钝化膜, 并覆盖在纳米颗粒的表面, 可以有效地抑制 Cr 和 O 原子的继续扩散, 确保了分层化微结构的稳定, 进而保证了涂层的高温热稳定性.

参考文献

- [1] Moon J, Lu D, VanSaders B, Kim T K, Kong S D, Jin S H, Chen R K, Liu Z W 2014 *Nano Energy* **8** 238
- [2] Rebouta L, Sousa A, Andritschky M, Cerqueira F, Tavares C J, Santilli P, Pischow K 2015 *Appl. Surf. Sci.* **356** 203
- [3] Tian G K, Miao S F, Ma T G, Fan D W 2015 *Sol. Energy* **3** 50 (in Chinese) [田广科, 苗树翻, 马天国, 范多旺 2015 *太阳能* **3** 50]
- [4] Meng J P, Guo R R, Li H, Zhao L M, Liu X P, Li Z 2018 *Appl. Surf. Sci.* **440** 932
- [5] Tsegay M G, Gebretinsae H G, Sackey J, Arendse C J, Nuru Z Y 2021 *Mater. Today Proc.* **36** 571
- [6] Gao J H, Wang X Y, Yang B, Tu C J, Liang L Y, Zhang H L, Zhuge F, Cao H T, Zou Y S, Yu K, Xia F, Han Y Y 2016 *Adv. Mater. Interfaces* **3** 1600248
- [7] Barshilia H C 2014 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **130** 322
- [8] Wang X Y, Gao J H, Hu H B, Zhang H L, Liang L Y, Javaid K, Zhuge F, Cao H T, Wang L 2017 *Nano Energy* **37** 232
- [9] Kotilainen M, Mizohata K, Honkanen M, Vuoristo P 2014 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **120** 462
- [10] Liu H D, Wan Q, Lin B Z, Wang L L, Yang X F, Wang R Y, Gong D Q, Wang Y B, Ren F, Chen Y M, Cheng X D, Yang B 2014 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **122** 226
- [11] Nuru Z Y, Motaung D E, Kaviyarasu K, Maaza M 2016 *J. Alloys Compd.* **664** 161
- [12] Zheng L Q, Zhou F Y, Zhou Z D, Song X W, Dong G B, Wang M, Diao X G 2015 *Sol. Energy* **115** 341
- [13] Gao T, Jelle B P, Gustavsen A 2013 *J. Nanopart. Res.* **15** 1370
- [14] Ke C Z, Zhang X M, Guo W Y, Li Y J, Gong D Q, Cheng X D 2018 *Vacuum* **152** 114
- [15] Zhang Q C 2001 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** 3113
- [16] Shi Y Y, Na H Y 2009 *Design, Preparation and Evaluation of Solar Spectrum Selective Absorption Films* (1st Ed.) (Beijing: Tsinghua University Press) pp55–56 (in Chinese) [史月艳, 那鸿悦 2009 *太阳光谱选择性吸收膜系设计、制备及测评* (第1版) (北京: 清华大学出版社)第55—56页]
- [17] Du M, Hao L, Mi J, Lv F, Liu X P, Jiang L J, Wang S M 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 1193
- [18] Rechberger W, Hohenau A, Leitner A, Krenn J R, Lamprecht B, Aussenegg F R 2003 *Opt. Commun.* **220** 137

- [19] Su K H, Wei Q H, Zhang X, Mock J J, Smith D R, Schultz S 2003 *Nano Lett.* **3** 1087
- [20] Kabiri A, Azarian A 2021 *Int. J. Opt. Photonics* **15** 65
- [21] Valleti K, Krishna D M, Joshi S V 2014 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **121** 14
- [22] Liu H D, Fu T R, Duan M H, Wan Q, Luo C, Chen Y M, Fu D J, Ren F, Li Q Y, Cheng X D, Yang B, Hu X J 2016 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **157** 108
- [23] Daalder J E, Wielders P G E 1975 *Angular Distribution of Charged and Neutral Species in Vacuum Arcs* Eindhoven, The Netherlands, August 18–22, 1975 p232
- [24] Liu H D, Wan Q, Xu Y R, Luo C, Chen Y M, Fu D J, Ren F, Luo G, Cheng X D, Hu X J, Yang B 2015 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **134** 261
- [25] Wang X B, Ouyang T Y, Duan X H, Ke C Z, Zhang X M, Min J, Li A, Guo W Y, Cheng X D 2017 *Metals* **7** 137
- [26] Gong D Q, Cheng X D, Ye W P, Zhang P, Luo G 2013 *J. Wuhan Univ. Technol., Mater. Sci. Ed.* **28** 256
- [27] Zhang K, Hao L, Du M, Mi J, Wang J N, Meng J P 2017 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **67** 1282
- [28] Yee K S 1966 *IEEE Trans. Antennas Propag.* **14** 302
- [29] Haddad F, Chikouche A, Laour M 2011 *Energy Procedia* **6** 413
- [30] Li Y, Lin C J, Wu Z X, Chen Z Y, Chi C, Cao F, Mei D Q, Yan H, Tso C Y, Chao C Y H, Huang B 2021 *Adv. Mater.* **33** 2005074
- [31] Radhakrishnan A, Murugesan D V 2014 *Am. Inst. Phys.* **1620** 52
- [32] Tsai T K, Li Y H, Fang J S 2016 *Thin Solid Films* **615** 91
- [33] Liang L, Romo-De-La-Cruz C O, Carvilo P, Jackson B, Gemmen E, Paredes-Navia S A, Prucz J, Chen Y, Song X Y 2019 *J. Solid State Chem.* **277** 427
- [34] Khan A, Al-Muhaish N, Mohamedkhair A K, Khan M Y, Qamar M, Yamani Z H, Drmosh Q A 2022 *J. Non-Cryst. Solids* **580** 121409
- [35] Gong D Q, Niu R, Xu Y J, Min J, Liu H D, Cheng X D, Yang B, Ke C Z, Wang X B, Li Q Y, Li K W, Cui Z Q 2019 *Sol. Energy* **180** 8
- [36] Wu Z X, Liu Y J, Wei D, Yin L, Bai F X, Liu X J, Zhang Q, Cao F 2019 *Mater. Today Phys.* **9** 100089
- [37] Wang X B, Zhang X M, Li Q Y, Min J, Cheng X D 2018 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **188** 81
- [38] Cheng Y T, Makarov A S, Afonin G V, Khonik V A, Qiao J C 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 146401 (in Chinese) [程怡婷, Andrey S Makarov, Gennadii V Afonin, Vitaly A Khonik, 乔吉超 2021 物理学报 **70** 146401]
- [39] Trelewicz J R, Schuh C A 2009 *Phys. Rev. B* **79** 094112

Microstructure building and thermal stability of cermet-based photothermal conversion coatings with layered structures*

Kang Ya-Bin¹⁾ Yuan Xiao-Peng¹⁾ Wang Xiao-Bo²⁾ Li Ke-Wei^{1)†}
Gong Dian-Qing¹⁾ Cheng Xu-Dong³⁾

1) (*College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China*)

2) (*Department of Physics and Electronic Engineering, Jinzhong University, Jinzhong 030619, China*)

3) (*State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Progressing,*

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(Received 26 August 2022; revised manuscript received 6 January 2023)

Abstract

To enhance the thermal stability of cermet-based photothermal conversion coatings, the present paper proposes a novel strategy to replace the randomly distributed nanoparticles with layered structure. This kind of structure can not only suppress the agglomeration and rapid growth of nanoparticles, but also enhance the interaction between the absorber and sunlight. Thus, the thermal stability and selectivity can be simultaneously improved by this unique kind of structure. Then, a Cr/AlCrN/AlCrON/AlCrO multilayer cermet-based photothermal conversion coating is designed and fabricated by multi-arc ion plating. The microstructure, optical properties and thermal stability of the multilayer coating are studied in detail. The optical properties tests show that the absorptance and emittance of the as-deposited coating achieve 0.903 and 0.183, respectively. More importantly, after being annealed at 500 °C in air for 1000 h, the absorptance reaches 0.913 and the emittance arrives at 0.199, implying the enhanced selectivity and thermal stability, which are ascribed to the formation of nanolaminates, in which a series of alternating sublayers is observed in the AlCrON absorber. The nanolaminate is a two-phase composite structure composed of layered AlN and Cr₂N nanoparticles distributed in amorphous dielectric matrix. According to the finite difference time domain (FDTD) simulations, this unique kind of microstructure can trap photons in the coating, which is beneficial to enhancing the interaction intensity and time between the sunlight and absorbing sublayer, and thus improving the absorption of sunlight. In addition, the reduction of particle spacing during annealing will lead to the red shift of extinction spectrum, which will better match the solar radiation spectrum. At the same time, this kind of structure can avoid the agglomeration of nanoparticles, which can simultaneously tune the optical properties and thermal stability.

Keywords: photothermal conversion coatings, thermal stability, selective absorbing properties, microstructure

PACS: 71.35.Cc, 42.79.Wc, 74.25.Gz, 78.68.+m

DOI: 10.7498/aps.72.20221693

* Project supported by the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant No. 202103021224063), the Key Innovation Team Project of “1331 Project” of Jinzhong University, China (Grant No. jzxyjsexd202104), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52002159).

† Corresponding author. E-mail: likewei@tyut.edu.cn

分层化金属陶瓷光热转换涂层的微结构构筑与热稳定性

康亚斌 袁小鹏 王晓波 李克伟 宫殿清 程旭东

Microstructure building and thermal stability of cermet-based photothermal conversion coatings with layered structures

Kang Ya-Bin Yuan Xiao-Peng Wang Xiao-Bo Li Ke-Wei Gong Dian-Qing Cheng Xu-Dong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 057103 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221693

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221693>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

耐高温CrAlON基太阳能光谱选择性吸收涂层的制备与热稳定性

Preparation and thermal stability of CrAlON based spectrally selective absorbing coatings

物理学报. 2021, 70(2): 027103 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20200845>

石墨烯封装单层二硫化钼的热稳定性研究

Thermal stability of MoS₂ encapsulated by graphene

物理学报. 2018, 67(22): 226501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181255>

外尔半金属WTe₂/Ti异质结的热稳定性拉曼散射研究

Thermal stability study of Weyl semimetal WTe₂/Ti heterostructures by Raman scattering

物理学报. 2022, 71(19): 197501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220712>

Ge₅₀Te₅₀/Zn₁₅Sb₈₅纳米复合多层薄膜在高热稳定性和低功耗相变存储器中的应用

Application of Ge₅₀Te₅₀/Zn₁₅Sb₈₅ nanocomposite multilayer films in high thermal stability and low power phase change memory

物理学报. 2020, 69(14): 146101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200502>

核壳结构磁性复合纳米材料的可控合成与性能

Controllable synthesis and performance of magnetic nanocomposites with core/shell structure

物理学报. 2018, 67(22): 227501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181027>

改善Te基热电材料与复合电极界面性能

Improving interface properties of Te based thermoelectric materials and composite electrodes

物理学报. 2020, 69(14): 146801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200436>