



## 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

王晓波 李克伟 高丽娟 程旭东 蒋蓉

### Preparation and thermal stability of CrAlON based spectrally selective absorbing coatings

Wang Xiao-Bo Li Ke-Wei Gao Li-Juan Cheng Xu-Dong Jiang Rong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 027103 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20200845

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20200845>

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

石墨烯封装单层二硫化钼的热稳定性研究

Thermal stability of MoS<sub>2</sub> encapsulated by graphene

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

Ge<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>/Zn<sub>15</sub>Sb<sub>85</sub>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 Ge<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>/Zn<sub>15</sub>Sb<sub>85</sub> 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>

W-In体系溶质晶界偏聚行为的第一性原理计算

First-principles calculations of solute-segregation of W-In alloys at grain boundaries

物理学报. 2019, 68(7): 077101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190056>

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>

PbTe基热电接头界面性能

Interface performance of PbTe-based thermoelectric joints

物理学报. 2020, 69(24): 246801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201080>

载流子选择性接触:高效硅太阳能电池的选择

Carrier selective contacts:a selection of high efficiency silicon solar cells

物理学报. 2017, 66(15): 158801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.158801>

# 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\*

王晓波<sup>1)</sup> 李克伟<sup>2)†</sup> 高丽娟<sup>2)</sup> 程旭东<sup>3)</sup> 蒋蓉<sup>3)</sup>

1) (晋中学院数学系, 晋中 030619)

2) (太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

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

(2020年6月4日收到; 2020年8月31日收到修改稿)

光谱选择性吸收涂层是太阳能光-热利用技术的核心部件, 决定着整个系统的转换效率, 为了提高涂层的选择吸收性和热稳定性, 本文提出以金属氮化物替代金属纳米颗粒, 构建纳米晶-非晶异质结构的思路, 并采用多弧离子镀制备了 Cr/CrAlN/CrAlON/CrAlN/CrAlON/CrAlO 多吸收层光谱选择性吸收涂层, 其吸收率达 0.90, 发射率为 0.15, 而且在 500 °C、大气条件下时效 220 h 后, 涂层的吸收率升至 0.94, 发射率则降至 0.10, 并且能够保持稳定 1000 h 以上. 微观组织分析表明, 高温时效处理后, 吸收层发生部分晶化形成了大量氮化物纳米颗粒, 增加了对太阳光的散射和吸收, 而 CrAlO 减反射层中的部分晶化形成了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒, 这不仅可以保护内部涂层不被氧化, 而且 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形成可以增加太阳光的透过率, 减少涂层表面反射, 是多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层选择吸收性能提高的主要原因. 同时, 氮化物纳米颗粒被非晶基体均匀地分隔开来, 形成了纳米晶-非晶异质结构, 非晶在高温时效处理过程中只发生结构弛豫, 从而有效地抑制了高温条件下的原子扩散, 保证涂层中的纳米颗粒在高温下不发生明显团聚, 这是多吸收层 CrAlON 基涂层具有良好热稳定性的最主要原因. 这些研究结果对提高金属陶瓷光谱选择性吸收涂层的综合性能, 实现更效率的太阳能光-热利用具有重大意义.

**关键词:** 光谱选择性吸收涂层, 热稳定性, 吸收率, 发射率

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

**DOI:** 10.7498/aps.70.20200845

## 1 引言

光谱选择性吸收涂层作为太阳能光-热利用的核心部件, 决定着整个系统的转换效率, 其主要性能要求是具有高的光谱选择吸收性, 即在可见光-近红外波段 (0.3—2.5 μm) 具有高的吸收率, 红外区域 (2.5—25.0 μm) 具有低的发射率, 同时由于需要在高温下长时间服役, 还必须兼具良好的热稳定性<sup>[1]</sup>. 由金属纳米粒子嵌入到陶瓷基体中形成的金属-陶瓷 (或称金属-电介质) 涂层<sup>[2-4]</sup>, 可以通过控

制金属粒子的尺寸、含量和分布, 极大地调控这类涂层的光学性能, 从而实现对太阳辐射的有效吸收, 是目前研究最为广泛的中低温 (< 400 °C) 光谱选择性吸收涂层.

然而, 在高于 400 °C 条件下长期服役时, 金属-陶瓷涂层中的金属纳米颗粒由于比表面积大、表面缺陷密度高, 易发生团聚、长大、氧化以及层间原子的扩散迁徙等不稳定行为<sup>[3]</sup>, 这往往会导致涂层成分和微结构的变化, 进而诱发涂层光学性能的衰减 (不可逆性), 即金属-陶瓷涂层的高温热稳定性较差<sup>[2,5,6]</sup>. 保持高温下微观组织的稳定是保证

\* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 52002159) 和国家高技术研究发展计划 (批准号: 2009AA05Z440) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: likewei@tyut.edu.cn

涂层良好光学性能的前提,同时为了提高太阳能光-热转换的效率,对光谱选择性吸收涂层的服役温度也提出了更高的要求,如熔融盐热媒介质高温光热发电系统要求光谱选择性吸收涂层的工作温度能够达到 500 °C 以上<sup>[7]</sup>.因此,发展可应用于 500 °C 以上高温条件的金属-陶瓷光谱选择性吸收涂层,是实现太阳能光-热利用所面临的重大材料基础问题.

为提高金属纳米颗粒的热稳定性,采用了多种方法来增强其热稳定性,主要的方法包括在金属纳米颗粒表面覆盖氧化物钝化层<sup>[8-10]</sup>、合金化<sup>[11-13]</sup>.Joo 等<sup>[9]</sup>发现在纳米金属 Pt 表面覆盖 SiO<sub>2</sub> 钝化层后, Pt@SiO<sub>2</sub> 纳米粒子在 750 °C 高温下依然可以保持其稳定的核壳结构,但是却存在制备工艺复杂的问题; Wang 等<sup>[4]</sup>研究发现在 W 中添加 Ti 进行合金化形成 WTi 合金,可以提高 W 纳米颗粒在高温下的稳定性,但是仍难以满足大气条件下长时间高温服役环境的要求.

考虑到过渡金属及其氮化物和氮氧化物本身具有一定的选择吸收性,而且可以通过元素掺杂来调控其禁带宽度,从而获得良好的光吸收率,同时该类材料在高温下具有优异的热稳定性<sup>[1]</sup>.如 Wu 等<sup>[14]</sup>制备的 Cu/CrN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> 光谱选择性吸收涂层的吸收率达 0.947,发射率为 0.05(@80 °C),涂层经 278 °C 大气环境下时效处理 300 h 仍保持稳定; Du 等<sup>[15]</sup>通过掺杂 Al 元素改变 TiN 的键合状态,并调控 Ti/Al 原子比,设计制备了 Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N/Ti<sub>0.25</sub>Al<sub>0.75</sub>N/AlN 双吸收层光谱选择性吸收涂层,其吸收率可达 0.945,发射率仅为 0.04(@80 °C);而 Barshilia<sup>[16]</sup>制备的 Ti/AlTiN/AlTiON/AlTiO 涂层在 450 °C 真空条件下热处理 1000 h 后,吸收率仅由 0.933 下降至 0.925,同时发射率基本保持不变,表现出优异的高温热稳定性.因此,以过渡金属 Cr 的氮化物和氮氧化物替代纯金属/双金属纳米颗粒,有望大幅度提高金属陶瓷光谱选择性吸收涂层的热稳定性.

在此基础上,本文提出构建纳米晶-非晶异质结构,利用网状非晶电介质将过渡金属纳米颗粒分散开,抑制其在高温条件下的扩散、长大和团聚等不稳定行为,从而保证涂层在高温条件下具有良好的热稳定性,同时涂层非晶基体在长时间高温时效处理过程中会发生部分晶化,生成的纳米颗粒也有助于提高涂层的吸收率.为了验证该构想,本文制备了 CrAlON 基光谱选择吸收涂层,并测试了其

在长时间高温时效处理过程中的光学性能演化,详细表征了高温时效处理后涂层的微观组织演变规律,并分析了 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层在大气条件下的热稳定性强化机理.

## 2 涂层的结构设计

为了保证良好的选择吸收性,复合膜系在结构上通常由三部分组成:最底部的红外反射层、吸收层(单层或多层膜构成)、减反射层(单层或双层),要求从涂层表面到基体,各膜层的光学性能呈梯度变化,折射系数逐渐增大,形成具有不同吸收限的膜层,从而吸收不同波段的太阳辐射,同时结合各膜层之间的耦合作用,可实现较高的太阳光吸收率,并保持较低的红外发射率,达到良好的光热选择吸收效果.考虑到过渡金属 Cr 的能带结构与半导体有一定的相似性,并且可以通过氧化或氮化将 Cr 的能带打开,形成带隙可调的半导体<sup>[17,18]</sup>,而且 Cr 的氮化物、氮氧化物对紫外-可见-近红外光具有较好的吸收效果,为此本文采用 Cr 作为红外反射层, CrAlN 和 CrAlON 为吸收层, CrAlO 为减反射层.该结构涂层只使用 Cr 和 AlCr 靶材即可完成制备,可以有效地简化工艺、提高制备效率.

此外,考虑到本文所设计的涂层需要在 500 °C 以上的高温条件下长时间使用,此时应优先考虑如何尽可能降低涂层的发射率,即吸收层应尽可能的薄,为了不显著降低涂层的吸收率,最佳的办法是增强膜系的干涉效应<sup>[19]</sup>.为此,本文设计了含有 4 层吸收层的 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层,其结构如图 1 所示.

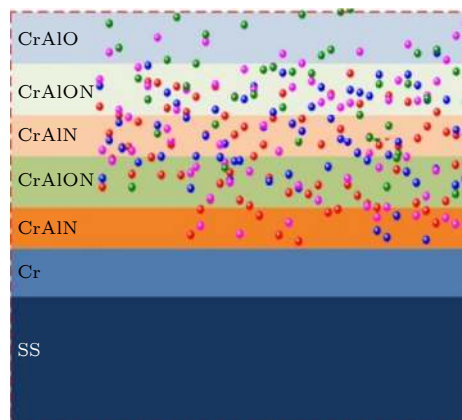


图 1 多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层的结构示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the multi-absorbing layer CrAlON-based solar selective absorbing coating.

## 2.1 实验

选用 304 不锈钢作为基片, 其尺寸为 30 mm × 40 mm × 1 mm, 沉积前撕掉表面的塑料保护膜, 放入盛有丙酮的烧杯中, 超声清洗 15 min, 除去表面的粘胶, 然后取出放入盛有无水乙醇的烧杯中, 超声清洗 15 min, 除去基片上残留的清洗液, 再用大量去离子水冲洗, 去除表面附着的乙醇, 并在氮气下烘干. 然后, 在 HPARC-I 多弧离子镀设备上进行涂层的沉积, 镀膜使用的靶材均为高纯级别的 Cr 靶 (纯度 99.99%) 和 AlCr 靶 (纯度 99.99%, Al 和 Cr 的原子比为 7:3), 基片绕底座圆盘公转, 公转速度设定为 4r/min, 具体的制备工艺参数如表 1 所列.

表 1 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层的制备工艺参数  
Table 1. Deposition parameters of the CrAlON-based selective absorbing coatings.

Parameters	Current/A	Ar/sccm	O <sub>2</sub> /sccm	N <sub>2</sub> /sccm	Time/s
Cr	90	130	0	0	15 × 60
CrAlN (Inner)	60	100	0	30	60
CrAlON (Inner)	60	120	10	30	60
CrAlN (Outer)	60	100	0	30	60
CrAlON (Outer)	60	120	10	30	60
CrAlO	60	0	130	0	120

高温时效处理实验在箱式热处理炉中进行, 先将样品放入热处理炉中, 以 10 °C/min 的升温速率加热到 500 °C, 保温后随炉冷却到室温, 取出测试其吸收率和发射率, 每组测试均采用 3 个样品, 吸收率和发射率取其平均值.

## 2.2 光学性能测试

采用 UV-3600 紫外-可见-近红外分光光度计, 测试涂层在 0.3—2.5 μm 波长范围内的反射光谱, 用 BaSO<sub>4</sub> 作为背底进行校正, 采集间隔为 1 nm, 时间常数为 0.1 s; 采用 Bruker Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪来测量涂层在 2.5—25.0 μm 波长范围 (波数为 4000—400 cm<sup>-1</sup>) 的反射光谱. 然后, 对测量的反射率数据进行数值积分得到涂层的吸收率, 具体计算公式如下<sup>[13,20]</sup>:

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

$$\varepsilon = \frac{\int_{2.5}^{25} E_{\text{b}}(\lambda) (1 - R(\lambda)) d\lambda}{\int_{2.5}^{25} E_{\text{b}}(\lambda, T) d\lambda}, \quad (2)$$

式中,  $\alpha$  为涂层吸收率;  $\varepsilon$  为涂层发射率;  $R(\lambda)$  为测量的反射率;  $E_{\text{sol}}(\lambda)$  为太阳辐射功率;  $\lambda$  为波长;  $E_{\text{b}}(\lambda, T)$  为黑体辐射功率.

## 2.3 涂层结构的表征

由于本文制备的涂层厚度均较小 (< 300 nm), 采用常规 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 测试涂层相组成时, 会造成来自涂层的微弱信号被基体信号所掩盖, 为尽量减少来自基体谱线信息的干扰, 本文采用掠入射 X 射线衍射 (grazing incidence XRD, GIXRD) 来分析涂层的相结构. 采用冷场发射扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM; JSM 6700 F) 对涂层的组织形貌进行表征, 主要包括表面组织的初始形貌、高温时效处理后的表面形貌和涂层截面形貌等, 并采用能谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS) 对涂层表面进行点、线和面扫描, 分析涂层元素的分布情况.

采用 Bruker Multimode 原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM) 分析涂层的表面形貌, 测量模式采为轻敲模式, 测量面积为 5 μm × 5 μm 和 10 μm × 10 μm, 频率为 2 Hz, 图像的分辨率为 512 像素 × 512 像素, 涂层表面 AFM 形貌数据 (涂层表面粒子的尺寸和分布) 分析在 NanoSuit 软件上完成.

为了分析光谱选择性吸收涂层在高温时效处理后微观形貌、晶粒尺寸和分布的演变规律, 采用聚焦离子束 (focused ion beam, FIB) 技术在涂层的截面进行精确定位制样, 这不仅可以获得高质量的薄区, 而且可以获得涂层的整体形貌, 所用聚焦离子束设备型号为 TESCAN LYRA 3. 然后采用 FEI Tecnai G<sup>2</sup> F30 型透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 对 FIB 样品进行观察, 其点线分辨率约为 0.24 nm, 可以对涂层进行 Mapping 测试, 获得不同层的元素分布规律.

## 3 实验结果与讨论

图 2 为 500 °C、大气条件下多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层时效 220 和 1000 h 的反射

光谱曲线. 由图 2 可以看到, 经高温时效处理后涂层在 0.3—2.5  $\mu\text{m}$  波段的反射率明显降低, 表明涂层对太阳光的吸收增加, 同时在 2.5—25.0  $\mu\text{m}$  波段的反射率明显提高, 并且反射曲线从吸收限陡升至最大值, 说明高温时效处理后涂层的发射率降低了. 计算结果表明, 高温时效处理 220 h 后涂层的吸收率由 0.90 迅速增大至 0.94, 并可以保持稳定 1000 h 以上, 发射率也由 0.15 下降至 0.10, 如表 2 所列, 即多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层在 500  $^{\circ}\text{C}$ 、大气条件下时效 1000 h 后, 出现了吸收率增大、发射率降低的现象, 这明显不同于现有的研究结果, 如 Zou 等<sup>[20]</sup>发现 AlCrSiN/AlCrSiON/AlCrO 光谱选择性吸收涂层在大气条件下、600  $^{\circ}\text{C}$  时效过程中, 吸收率逐渐降低, 发射率逐渐增大; Liu 等<sup>[21]</sup>和 Gong 等<sup>[22]</sup>发现 AlCrON 基光谱选择性吸收涂层在高温时效处理过程中吸收率会略有增加, 但是涂层的发射率也随之增大. 考虑到高温下由于发射率增大所造成的热辐射损失明显大于

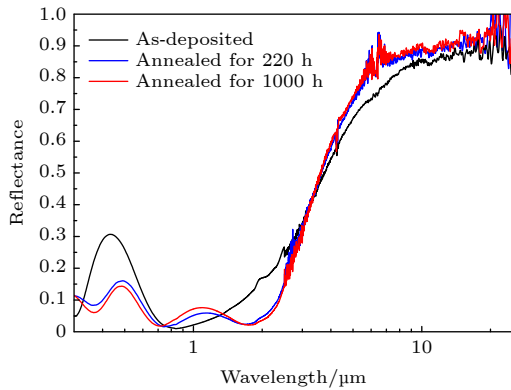


图 2 500  $^{\circ}\text{C}$  高温时效处理过程中多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层的反射光谱曲线

Fig. 2. Reflectance spectra of the multi-absorbing layer CrAlON-based solar selective absorbing coatings during the high temperature ageing treatment at 500  $^{\circ}\text{C}$ .

表 2 500  $^{\circ}\text{C}$  下时效不同时间后, 多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层的吸收率、发射率、选择性吸收性  $\alpha/\varepsilon$  和 PC 值

Table 2. Absorptance  $\alpha$ , emittance  $\varepsilon$ , selectivity  $\alpha/\varepsilon$  and PC values of the multi-absorbing layer CrAlON-based solar selective absorbing coatings aged at 500  $^{\circ}\text{C}$ .

Ageing parameters	$\alpha$	$\varepsilon$	$\alpha/\varepsilon$	PC
As-deposited	0.90	0.15	6	—
Aged for 220 h	0.94	0.10	9.4	-0.06
Aged for 1000 h	0.94	0.10	9.4	-0.07

由于吸收率增大所吸收的能量, 因此本实验结果对提高金属陶瓷光谱选择性吸收涂层的综合性能, 实现更效率的太阳能光-热利用具有重大意义.

此外, 涂层的吸收限  $\lambda_c$  也由制备态的 0.89  $\mu\text{m}$  提高至 2.05  $\mu\text{m}$ , 略小于理想吸收限 (2.5  $\mu\text{m}$ ), 这有助于提高涂层在高温下的吸收率, 因为随着涂层使用温度的升高, 吸收限波长会向短波长方向移动, 造成吸收率的下降, 主要原因是高温时效处理会诱发涂层非晶基体发生部分晶化, 形成大量纳米颗粒, 使得纳米颗粒之间的间距减小, 相互作用得到增强, 这会造成涂层吸收限  $\lambda_c$  的增大, 从而可以提高涂层对太阳光的选择性吸收.

由上可知, 多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层不仅具有良好的选择吸收性, 而且在 500  $^{\circ}\text{C}$ 、大气条件下时效 220 h 出现了吸收率增大、发射率降低的反常现象, 表现出良好的热稳定性, 涂层在高温时效处理后选择吸收特性的变化本质上源自于涂层微观结构的变化, 本文选取高温时效处理 220 h 的样品进行微观组织表征, 详细表征了高温时效处理过程中涂层相结构、成分和微观结构的演变规律, 以期能给出多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层高温时效处理过程中光学性能演变的微观机理, 及其高温热稳定性强化机理.

图 3 为多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层在 500  $^{\circ}\text{C}$ 、大气条件下, 时效 220 和 1000 h 的 GIXRD 图谱. 从图 3 中可以看出, 高温时效处理后 CrN 相的衍射峰逐渐变强, 而 AlN 和 Cr<sub>2</sub>N 相的衍射峰则逐渐减弱, 这表明随着高温时效处理时间的延长 CrN 相的含量逐渐增多, 而 AlN 和 Cr<sub>2</sub>N 相的数量却逐渐减小, 这必然与 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层吸收率增大、发射率降低的反常现象有关. 此外, 未检测到氧化物的衍射峰, 这说明 CrAlON 层和 CrAlO 层中的氧元素应以非晶的形式存在.

值得注意的是, 即使在 500  $^{\circ}\text{C}$ 、大气条件下时效 1000 h, GIXRD 图谱仍未出现氧化物晶体相的衍射峰, 这说明氧元素仍然以非晶的形式存在于涂层基体中, 或涂层中氧化物晶体相的含量很少. 这说明高温时效处理后涂层仍然为纳米颗粒-非晶异质结构, 这对于抑制高温下涂层中纳米颗粒的扩散、团聚和长大, 避免涂层光学性能发生衰退具有重要的意义, 因此需要对涂层的微结构进行进一步的表征.

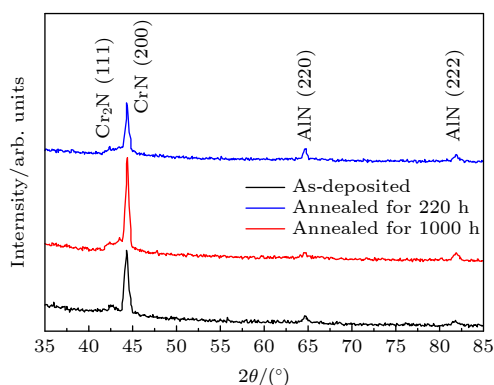


图3 大气条件下、500 °C 多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层不同时效时间后的 GIXRD 图谱

Fig. 3. GIXRD patterns of the multi-absorbing layer CrAlON-based solar selective absorbing coatings aged at 500 °C for different times in air.

图4 为高温时效处理 220 h 后的多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层截面的 TEM 明场像。根据图 4(a) 可分辨出涂层的六层膜结构，膜层界面清晰，CrAlN 层和 CrAlON 层中的分层现象也较为明显，红外反射 Cr 层和减反射 CrAlO 层的变化不明显。同时选区衍射斑点中的衍射环不完整，个别位置可见明显的单晶斑点，这表明高温时效处理后涂层中晶体相的数量增加。为了定量分析微区衍射环，采用 Digital Micrograph 软件中的 PASAD(profile analysis of the selected area electron diffraction pattern) 脚本对衍射环进行了分析 [23]，经检索确定这 3 个衍射环分别对应于 AlN 相的 (200)，(220) 和 (222) 衍射峰，即高温时效处理后涂层中形成了 AlN 纳米颗粒，这也与 GIXRD 结果相一致。

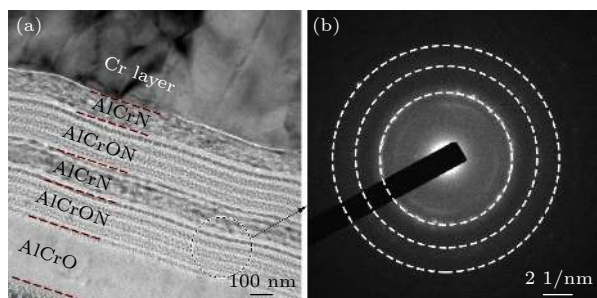


图4 大气条件下、500 °C 时效 220 h 后多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层的 TEM 图 (a) 明场像; (b) 选区电子衍射图谱

Fig. 4. TEM images of the multi-absorbing layer CrAlON-based solar selective absorbing coating aged at 500 °C for 220 h in air: (a) Bright-field TEM image; (b) the corresponding selected area electron diffraction (SAED) pattern of the area denoted in Fig. (a).

由于不同膜层的成分存在较大差异，在长期高温时效处理过程中膜层之间很有可能发生原子的扩散或反应，图 5 为多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层截面的元素分布图，高温时效处理后涂层中的成分分布较为均匀，未发生元素的偏聚和富集现象，但是膜层界面区域变宽。高温时效处理后，涂层中的 O 元素从含量较高的 CrAlO 层向内部的吸收层发生了一定程度的扩散，而 N 元素也由含量较高的 CrAlN 层向其两侧的 CrAlON 层和 Cr 层发生了扩散；然而，红外反射层中的 Cr 元素未向吸收层发生明显的扩散。

然后，对多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层进行了高分辨透射电子显微镜 (high resolution transmission electron microscope, HRTEM) 分析，具体结果如图 6 所示。从图 6 可以看到，经高温时效处理后，减反射 CrAlO 层中形成了直径约 2 nm 左右的晶体相，同时这些纳米颗粒被非晶

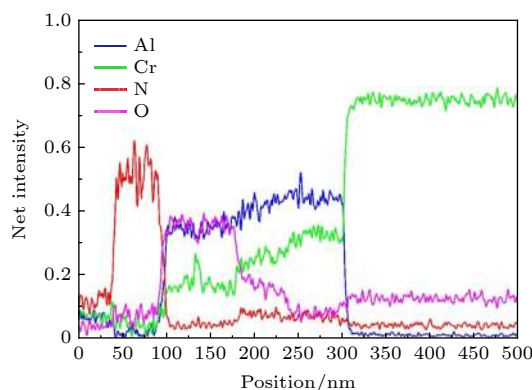
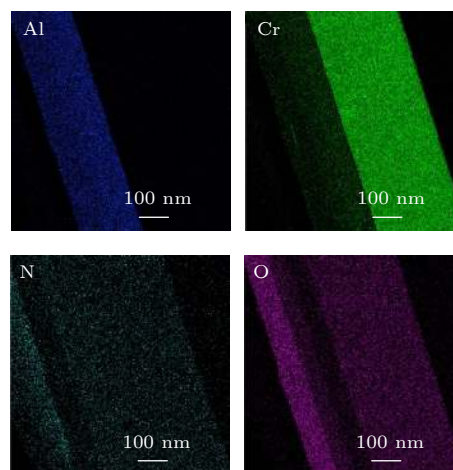


图5 大气条件下、500 °C 时效 220 h 后多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层截面中 Al, Cr, N 和 O 元素的成分分布图和 EDS 线扫描图

Fig. 5. EDS maps and line scans of the distribution of Al, Cr, N, and O in the multi-absorbing layer CrAlON-based solar selective absorbing coating aged at 500 °C for 220 h in air.

基体分割开来,即高温时效处理 220 h 后减反射 CrAlO 层依然保持纳米晶-非晶异质结构,如图 6(b) 所示;内外 CrAlN 层和 CrAlON 层具有相似的微观组织,均观察到了较多尺寸约为 3—5 nm 的颗粒,这些纳米颗粒呈分层化分布,形成了晶态纳米颗粒分布在非晶基体中的岛状结构,即为纳米晶-非晶异质结构,且部分纳米颗粒相互连接在一起,如图 6(c)—(f) 所示。

然后,对 CrAlO 减反射层、CrAlON 和 CrAlN 吸收层进行了 HRTEM 分析,具体结果如图 7 所示。从图 7(a) 可以看出, CrAlO 减反射层中仍然存在着大量的非晶结构,同时也存在许多大小不一、

分布不均匀的结晶相,对这些纳米颗粒进行快速傅里叶变换 (fast Fourier transform, FFT) 得到的衍射斑点,经标定发现呈长条状分布的为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒,较大尺寸单独分布的为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  结晶相,同时发现纳米颗粒存在原子排列的畸变。

临近 CrAlO 减反射层 CrAlON 吸收层仍然保持非晶结构,并观察到了具有规则原子排列的微区,如图 7(b) 所示,这说明高温时效处理后非晶涂层发生了部分晶化,形成了少量直径约为 2 nm 的晶态结构,纳米颗粒存在较大的晶格常数畸变,并含有较多的晶体缺陷,结晶度较差,这可能与沉积环境有关,如不锈钢基体温度,溅射室的气氛等,

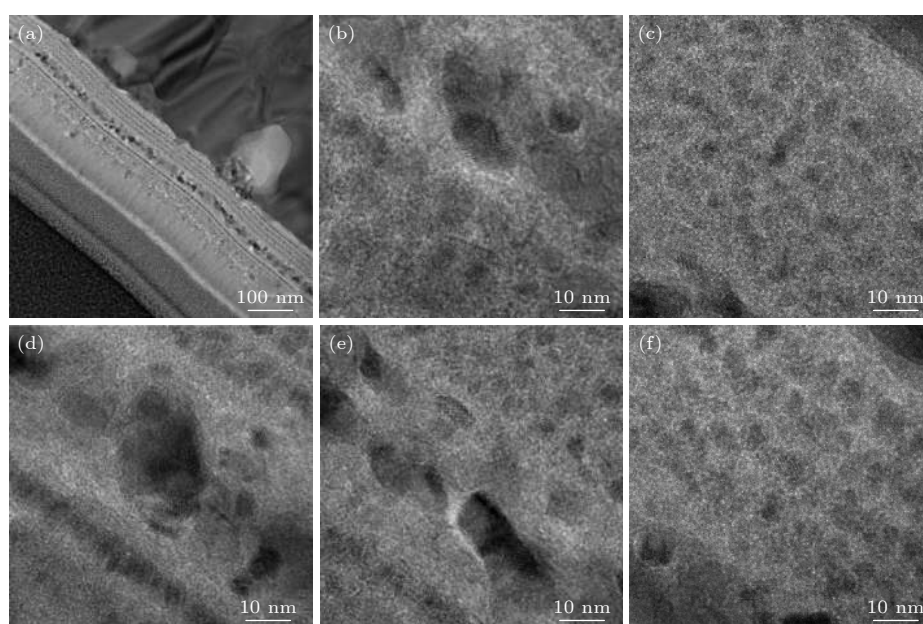


图 6 大气条件下、500 °C 时效 220 h 后多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层的 TEM 图 (a) 明场像; (b) CrAlO; (c) 外层 CrAlON; (d) 外层 CrAlN; (e) 内层 CrAlON; (f) 内层 CrAlN

Fig. 6. TEM images of the multi-absorbing layer CrAlON-based solar selective absorbing coating aged at 500 °C for 220 h in air: (a) The bright-field TEM image; (b) the CrAlO layer; (c) the outer CrAlON layer; (d) the outer CrAlN layer; (e) the inner CrAlON layer; (f) the inner CrAlN layer.

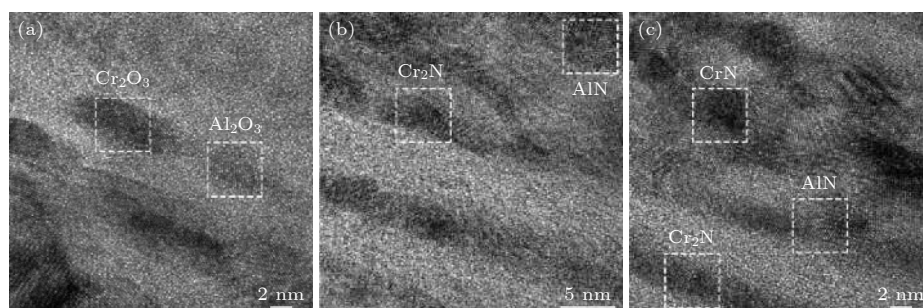


图 7 大气条件下 500 °C 时效 220 h 后多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层的 HRTEM 图 (a) CrAlO 减反射层; (b) CrAlON 层; (c) CrAlN 层

Fig. 7. HRTEM images of the multi-absorbing layer CrAlON-based solar selective absorbing coating aged at 500 °C for 220 h in air: (a) CrAlO layer; (b) CrAlON layer; (c) CrAlN layer.

经标定确定这些纳米颗粒为 AlN 相和 Cr<sub>2</sub>N 相, 同样也未观察到氧化物颗粒的存在, 即 O 元素主要存在于非晶基体中, 这也与 GIXRD 结果相一致. 此外, 邻近 Cr 红外反射层的 CrAlON 层具有类似的微观组织.

值得注意的是, 在临近 CrAlO 减反射层 CrAlN 吸收层中发现了纳米 AlN, CrN 和 Cr<sub>2</sub>N 颗粒的存在, 这些纳米颗粒可以实现对太阳光的有效散射, 增加入射光在吸收层的光程, 从而促进太阳光的吸收<sup>[24]</sup>. 同时这些纳米颗粒具有良好的热稳定性, 可以很好地阻碍高温下的氧化和扩散, 有助于减轻 CrAlN 层中纳米颗粒的团聚.

光谱选择性吸收涂层的吸收率与涂层的结构和相组成密切相关, 发射率则受涂层表面形貌和粗糙度的影响较大, 为此采用 SEM 观察了高温时效处理后多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层表面形貌, 并对涂层的化学成分进行了 EDS 分析, 具体结果如图 8 和表 3 所列. 高温时效处理后涂层局部位置发现了少量的小坑, 如图 8(a) 所示, 这是高温时效处理过程中涂层表面部分大颗粒发生破碎留下的, 大颗粒的破碎可以降低涂层的表面粗糙度, 进而有助于降低涂层的发射率. 此外, 高温时效处理后涂层的表面成分几乎不变, 仅有氧元素的含量略有增加, 说明涂层几乎没有氧化, 表现出具有良好的抗氧化性, 而且未观察到晶界和裂纹等缺陷, 这有利于阻碍氧原子向内部涂层扩散, 有助于提高多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层的热稳定性.

图 9 为大气条件下、500 °C 多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层时效处理 220 h 后的 AFM 图. 由图 9 可以看到, 涂层表面非常致密, 有利于阻碍氧原子向内层的扩散, 可以有效地提高涂层的热稳定性, 测得涂层表面的粗糙度为 34.4 nm, 较制备态略有降低, 同时表面的大颗粒数量减少, 主要为小颗粒, 而且分布相对比较均匀, 有助于降低发射率.

基于对多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层在高温时效处理后相组成、微观组织、成分分布的表征, 本文提出了大气条件下多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层的热稳定性强化机理. CrAlON 基光谱选择性吸收涂层对光的选择性吸收主要依靠纳米过渡金属氮化物颗粒的本征吸收和层间的干涉吸收, 而这些纳米颗粒由于表面能

高、比表面积大等原因, 在高温条件下极易发生扩散、长大和团聚等不稳定行为, 这会破坏涂层的纳米

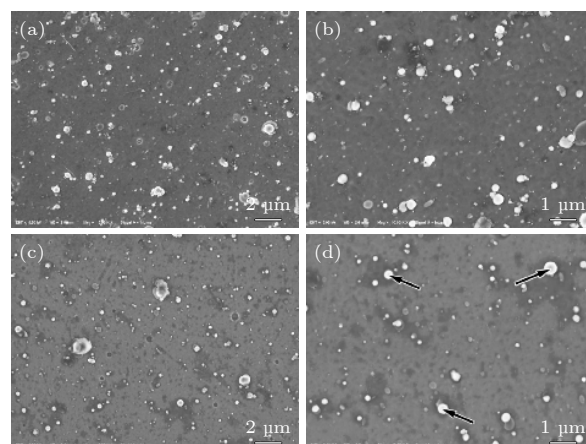


图 8 大气条件下、500 °C 时效 220 和 1000 h 后多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层的表面形貌 (a), (b) 220 h; (c), (d) 1000 h

Fig. 8. Morphologies of the multi-absorbing layer CrAlON-based solar selective absorbing coatings aged at 500 °C for 220 and 1000 h in air: (a), (b) Surface morphologies of the coating aged for 220 h; (c), (d) surface morphologies of the coating aged for 1000 h.

表 3 高温时效处理 220 h 多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层表面大颗粒的 EDS 成分 (单位: 原子百分比, %)

Table 3. EDS compositions of the macro droplets of CrAlON after aging at 500 °C for 220 h in air (in atomic percent, %).

Position	Al	Cr	O	N
Site 1	27.22	54.46	15.74	2.58
Site 2	17.46	56.19	20.75	5.61
Site 3	25.33	49.54	21.36	3.78
Average	23.34	53.39	19.28	3.99

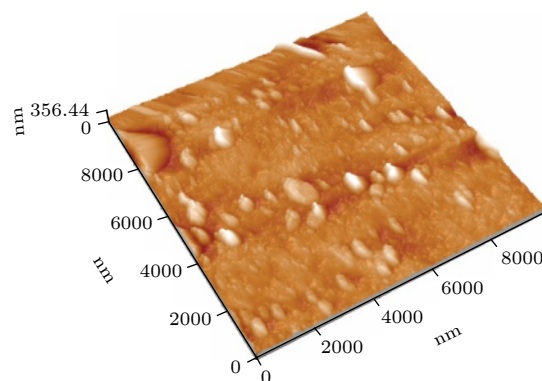


图 9 大气条件下、500 °C 时效 220 h 后多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层的 AFM 形貌

Fig. 9. AFM morphology of the multi-absorbing layer CrAlON-based solar selective absorbing coating after aged at 500 °C for 220 h in air.



晶-非晶异质结构, 从而造成涂层光学性能的不可逆衰退, 即多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层的热稳定性本质上取决于纳米颗粒的热稳定性.

在高温条件下, 纳米颗粒中的低表面能原子会向表面发生扩散, 从而在纳米颗粒表面形成偏析<sup>[25-27]</sup>, 如在 PdPt 双金属纳米粒子中, 由于 Pd 的表面能 ( $\gamma_{\text{Pd}} = 1.98 \text{ J/m}^2 @425 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 比 Pt 小 ( $\gamma_{\text{Pt}} = 2.43 \text{ J/m}^2 @425 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 高温时效处理会诱导 Pd 原子偏聚到纳米粒子的表面<sup>[25]</sup>. 同时, 氧化环境也会促进 Pd 的表面偏聚<sup>[25]</sup>, 如将 AuPt 双金属纳米粒子浸渗到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中进行时效处理, 也会发生 Pd 在纳米粒子表面偏析<sup>[26]</sup>. 对于 CrAlON 涂层中的氮化物纳米颗粒, 由于 Al 的原子半径 ( $r_{\text{Al}} = 1.85 \text{ \AA}$ ) 小于 Cr 原子半径 ( $r_{\text{Cr}} = 1.43 \text{ \AA}$ )<sup>[28]</sup>, 在加热条件下, Al 原子会从氮化物纳米粒子中向表面扩散, 并偏聚到纳米粒子的表面, 以降低纳米粒子的 Gibbs 自由能, 该过程是一种自稳定行为, 有助于提高氮化物纳米粒子的热稳定性, 类似地, 文献<sup>[29]</sup>发现, 可以利用溶质偏析来提高纳米晶 Fe-10%Cu(原子百分比)合金的热稳定性. 此外, 与 Cr 元素相比, 在高温大气环境下 Al 元素更容易被氧化, 这可以作为额外的驱动力使氮化物纳米粒子中的 Al 优先向表面扩散, 覆盖在氮化物纳米颗粒的表面形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层, 能够有效抑制高温下 Cr 原子的热扩散, 这种在纳米颗粒表面覆盖氧化层来提高纳米颗粒热稳定性已经进行了详细的研究<sup>[30-32]</sup>.

对于多弧离子镀制备的多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层, CrAlN 吸收层由 AlN, CrN,  $\text{Cr}_2\text{N}$  和非晶基体组成, CrAlON 吸收层则由纯 AlN,  $\text{Cr}_2\text{N}$  纳米晶和非晶氧化物组成. 同时各层中均都存在空位、晶界等晶体缺陷, 在高温时效处理过程中这些缺陷可为原子的快速扩散提供通道, 其中 Al 原子由于半径较小, 会优先向纳米颗粒的表面扩散, 从而占据大部分的扩散通道, 这可以有效阻碍 Cr 原子的扩散, 而且 Al 原子易于和 O 原子结合发生部分氧化形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保护层, 即高温时效处理后涂层中的纳米颗粒表面是被 Al 原子和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保护层覆盖, 可以起到阻止 AlN, CrN 和  $\text{Cr}_2\text{N}$  纳米颗粒的团聚, 保证了涂层在高温条件下光学性能的稳定性, 这对于维持涂层微结构的稳定性具有重要的作用. 同时, 部分 Al 元素从 CrAlN 吸收层扩散到了 CrAlON 吸收层, 即 Al 元素的扩散可以抑制 Cr 元素的长程扩散, 以确保多吸收层 CrAlON

基光谱选择性吸收涂层界面微结构的稳定性.

综上所述, 多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层的热稳定性强化机理与氮化物优异的热稳定性、高温时效处理过程中元素的偏聚密切相关, 为了降低纳米颗粒的 Gibbs 自由能, Al 原子会向纳米颗粒表面扩散并聚集在纳米颗粒的表面, 致使纳米晶之间的局部扩散路径(如晶界、空位和缺陷等)被 Al 原子占据, 这些偏聚的 Al 原子在高温时效处理过程中与扩散进来的 O 原子结合形成 Al 的氧化物, 覆盖在原有纳米颗粒表面, 即 AlN, CrN 和  $\text{Cr}_2\text{N}$  纳米颗粒表面被偏析出来的 Al 原子和氧化形成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  部分覆盖, 同时还可以阻碍了 Cr 原子的扩散这有助于抑制 AlN, CrN 和  $\text{Cr}_2\text{N}$  纳米颗粒之间的熟化团聚.

此外, 非晶虽然是一类亚稳材料, 在高于晶化温度时会发生晶化形成纳米晶, 但是当高温时效处理温度低于晶化温度时, 涂层中非晶基体只发生结构弛豫, 仍保持非晶合金的结构状态. 而且由高温时效处理后涂层的 GIXRD 图谱(图 3)也可以看到, 虽然衍射峰的强度会发生变化, 但是结构没有明显的变化, 即涂层中的非晶基体仅仅发生了结构弛豫, 这可以保证涂层中的纳米颗粒在高温条件下不发生团聚, 同时原子在非晶电介质中的扩散也非常缓慢, 有助于抑制其在高温条件下的扩散, 从而保证多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层具有良好的热稳定性.

## 4 结 论

本文设计制备了多吸收层 Cr/CrAlN/CrAlON/CrAlN/CrAlON/CrAlO 光谱选择性吸收涂层, 测试了该涂层在  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 、大气条件下的热稳定性, 研究了高温时效处理过程中涂层相结构、微观组织和成分分布的演变规律, 分析了该涂层的热稳定性强化机理. 主要结论如下.

1) 采用多弧离子镀制备的多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层, 其吸收率达到了 0.90, 发射率为 0.15, 对各膜层的微观组织测试表明, CrAlO 减反射层为非晶结构, CrAlON 和 CrAlN 吸收层为非晶基体上镶嵌着少量氮化物纳米颗粒, 红外反射层 Cr 则为定向生长的枝晶组织.

2) 多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层在  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 、大气条件下时效 220 h 后, 涂层的吸收

率提高至 0.94, 发射率降至 0.10, 选择吸收性能明显提高, 并且能够保持稳定 1000 h 以上, 表现出优良的热稳定性。

3) 微观组织分析表明, 经 500 °C 时效后, 涂层发生了部分晶化, 形成了大量纳米颗粒, 构成了纳米晶-非晶异质结构, 其中 CrAlO 层中发生部分晶化形成了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒, 这不仅可以保护内部涂层不被氧化, 而且可以增加太阳光的透过率, 减少涂层表面反射; 而 CrAlN 和 CrAlON 吸收层则发生部分晶化形成了 AlN, CrN 和 Cr<sub>2</sub>N 纳米颗粒分布在非晶基体的异质结构, 使得光线被多次反射, 增加了对太阳光的吸收, 是多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层吸收率提高、发射率降低的主要原因。

4) 在 500 °C 时效过程中, 多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层的非晶基体发生部分晶化, 仍保持着非晶的结构, 形成了纳米晶-非晶异质结构, 纳米颗粒被非晶分割开来, 未晶化的非晶在高温时效处理过程中只发生结构弛豫, 这不仅可以有效抑制了高温条件下的原子扩散, 而且可以保证涂层中的纳米颗粒在高温条件下不发生团聚, 这是多吸收层 CrAlON 基光谱选择性吸收涂层具有良好热稳定性的主要原因。

## 参考文献

- [1] Shi Y Y, Na H Y 2009 *Design, Preparation and Evaluation of Solar Spectrum Selective absorption Films* (1st Ed.) (Beijing: Tsinghua University Press) pp44–65 (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44—65页]
- [2] Cao F, McEnaney K, Chen G, Ren Z F 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1615
- [3] Cao F, Kraemer D, Sun T Y, Lan Y C, Chen G, Ren Z F 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1401042
- [4] 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
- [5] Xue Y F, Wang C, Wang W W, Liu Y, Wu Y X, Ning Y P, Sun Y 2013 *Sol. Energy* **96** 113
- [6] Cheng J S, Wang C, Wang W W, Du X K, Liu Y, Xue Y F, Wang T M, Chen B L 2013 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **109** 204
- [7] Tian G K, Mi ao, 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]
- [8] Ge J P, Zhang Q, Zhang T R, Yin Y D 2008 *Angew. Chem. Int. Edit.* **47** 8924
- [9] Joo S H, Park J Y, Tsung C K, Yamada Y, Yang P, Somorjai G A 2008 *Nat. Mater.* **8** 126
- [10] Gao T, Jelle B P, Gustavsen A J 2013 *Nanopart. Res.* **15** 1370
- [11] Cao A, Vesper G 2009 *Nat. Mater.* **9** 75
- [12] Kim T K, VanSaders B, Caldwell E, Shin S, Liu Z, Jin S, Chen R 2016 *Sol. Energy* **132** 257
- [13] 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
- [14] Wu L, Gao J H, Liu Z M, Liang L Y, Xia F, Cao H T 2013 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **114** 186
- [15] Du M, Hao L, Mi J, Lü F, Liu X P, Jiang L J, Wang S M 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 1193
- [16] Barshilia H C 2014 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **130** 322
- [17] Barshilia H C, Selvakumar N, Rajam K S, Biswas A 2008 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92** 1425
- [18] Barshilia H C, Selvakumar N, Rajam K S 2007 *J. Vac. Sci. Technol., A* **25** 383
- [19] Shi Y Y, Na H Y 2009 *Design, Preparation and Evaluation of Solar Spectrum Selective absorption Films* (1st Ed.) (Beijing: Tsinghua University Press) pp67–147(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67—147页]
- [20] Zou C W, Xie W, Shao L X 2016 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **153** 9
- [21] 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
- [22] Gong D Q, Liu H D, Luo G, Zhang P, Cheng X D, Yang B, Wang Y B, Min J, Wang W X, Chen S P, Cui Z Q, Li K W, Hu L F 2015 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **136** 167
- [23] Gammer C, Mangler C, Rentenberger C, Karthaler H P 2010 *Scr. Mater.* **63** 312
- [24] Gao X H, Guo Z M, Geng Q F, Ma P J, Wang A Q, Liu G 2016 *Sol. Energy* **140** 199
- [25] van den Oetelaar L C A, Nooij O W, Oerlemans S, Denier van der Gon A W, Brongersma H H, Lefferts L, Roosenbrand A G, van Veen J A R 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 3445
- [26] Malis O, Radu M, Mott D, Wanjala B, Luo J, Zhong C J 2009 *Nanotechnology* **20** 245708
- [27] Liao H, Fisher A, Xu Z J 2015 *Small* **11** 3221
- [28] Dean J A 1990 *Mater. Manuf. Processes* **5** 687
- [29] Clark B G, Hattar K, Marshall M T, Chookajorn T, Boyce B L, Schuh C A 2016 *JOM* **68** 1625
- [30] Han L L, Meng Q P, Wang D L, Zhu Y M, Wang J, Du X W, Stach E A, Xin H L 2016 *Nat. Commun.* **7** 13335
- [31] Huolin L X, Selim A, Runzhe T, Arda G, Chong-Min W, Libor K, Eric A S, Lin-Wang W, Miquel S, Gabor A S, Haimei Z 2014 *Nano Lett.* **14** 3203
- [32] Wang C M, Genc A, Cheng H, Pullan L, Baer D R, Bruemmer S M 2014 *Sci. Rep.* **4** 3683

# Preparation and thermal stability of CrAlON based spectrally selective absorbing coatings\*

Wang Xiao-Bo<sup>1)</sup> Li Ke-Wei<sup>2)†</sup> Gao Li-Juan<sup>2)</sup>  
Cheng Xu-Dong<sup>3)</sup> Jiang Rong<sup>3)</sup>

1) (*Department of Mathematics, Jinzhong University, Jinzhong 030619, China*)

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

3) (*State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Progressing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

( Received 4 June 2020; revised manuscript received 31 August 2020 )

## Abstract

Spectrally selective absorbing coating is the core component of the utilization of solar energy. The spectral properties of selectively absorbing coating directly determine the conversion efficiency of constructing solar power plants. To enhance the selective absorbability and thermal stability, we propose an idea that these metal particles are replaced with transition-metal nitrides, and then coated with periodic nanocrystalline-amorphous heterogeneous structures. Double-absorbing layer Cr/CrAlN/CrAlON/CrAlN/CrAlON/CrAlO solar selective absorbing coatings with a high solar absorptance of 0.90 and a relatively low emittance of 0.15 are obtained by the cathodic arc ion plating technique. After the coating is aged at 500 °C in air for 220 h, its absorptance increases to 0.94 and the emittance decreases to 0.10. More importantly, the coating exhibits an outstanding thermal stability with a selectivity of 0.94/0.11 even after being aged at 500 °C for 1000 h in air. The microstructure analysis indicates that the multilayer coating consists of aperiodic CrAlN and CrAlON layers in addition to the Cr and CrAlO layers. Through the long-term aging, a small number of AlN, CrN and Cr<sub>2</sub>N nanocrystallites are observed to be homogeneously embedded in the CrAlN and CrAlON amorphous matrices. The nanoparticles in the CrAlN and CrAlON layers can effectively scatter the incident light into a broadband wavelength range, increasing the optical path length in the absorbing layers, and thus resulting in a pronounced enhancement in the absorptivity. A handful of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanograins are observed to be embedded in the amorphous CrAlO antireflection layer, which can effectively reflect the solar infrared radiation and the thermal emittance from the substrate, and thus resulting in pretty low infrared emissivity. The good thermal stability is attributed to the excellent thermal stability of the dielectric amorphous matrices and the sluggish atomic diffusion in the nanoparticles, which could effectively slow down the inward diffusion of oxygen and avoid agglomerating the nanoparticles. These results are of great importance for enhancing the overall performance of cermet spectrally selective absorption coating and also for improving the conversion efficiency of solar energy photo-thermal utilization.

**Keywords:** spectrally selective absorbing coating, thermal stability, absorptance, emittance

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

**DOI:** 10.7498/aps.70.20200845

\* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52002159) and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2009AA05Z440).

† Corresponding author. E-mail: [likewei@tyut.edu.cn](mailto:likewei@tyut.edu.cn)