

基底对 TiN_xO_y 太阳能选择性吸收薄膜性能的影响

杨娟¹, 范真^{1,2}, 袁宁一³, 丁建宁^{1,3}

(1. 江苏大学 微纳米研究中心, 镇江 212013; 2. 江苏技术师范学院 机械与汽车学院, 常州 213001;
3. 常州大学 低维材料微纳器件与系统中心, 常州 213164)

[摘 要] 采用磁控溅射法, 分别在铜基、铝基上制备 $\text{AlN}/\text{TiN}_x\text{O}_y/\text{Al}$ 多层膜, 对比了该膜系与铜基和铝基的粘附性能, 分析了与基底粘附性能的差异原因。采用二次阳极氧化方法使铝基底表面形成多孔微结构, 再次镀多层膜, 表征了膜系的表面形貌、光谱吸收性能和反射率, 研究了微结构对薄膜性能的影响。结果表明: 薄膜与铝基的粘附性较好, 基底表面形成多孔微结构能有效提高其光谱吸收率。

[关键词] TiN_xO_y 薄膜; 太阳能; 光谱性能; 粘附性; 基底多孔结构

[中图分类号] TG174.444; O484.4

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)03-0016-03

The Effect of Substrate on the Performance of TiN_xO_y Solar Selective Absorbing Films

YANG Juan¹, FAN Zhen^{1,2}, YUAN Ning-yi³, DING Jian-ning^{1,3}

(1. Micro/Nano Science & Technology Center, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2. School of Mechanical & Automobile Engineering, Jiangsu Teacher University of Technology, Changzhou 213001, China;
3. Low-dimension Material Micro/Nano Device & System Center, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

[Abstract] The $\text{AlN}/\text{TiN}_x\text{O}_y/\text{Al}$ multilayers were deposited on Al substrate and Cu substrate by magnetron sputtering technology and the adhesion properties between the multilayers and two kinds of substrates were investigated respectively and the reasons of different adhesion of substrates were analyzed. Porous structures were made on the Al substrate by a two-step anodization method, and then the multilayers were deposited, and the surface morphology, the optical properties and the reflectance of the multilayers were tested. Then the influence of microstructure on the performance of solar absorbing films was studied. The results showed that the adhesion properties between the multilayers and Al substrate were better and porous structures could improve the absorptance of the solar selective absorbing films.

[Key words] TiN_xO_y film; solar energy; optical properties; adhesion; porous structured substrate

当今, 全球能源形势紧张, 环境污染严重, 经济的发展以及人类的健康问题倍受关注, 寻求清洁新能源势在必行。太阳能是一种取之不尽、用之不竭的清洁能源, 开发及综合利用太阳能的研究已是社会当前和长远发展的需要, 也是众多科技工作者深感兴趣的重大研究课题^[1]。

在对太阳能的利用中, 热水器是发展相当成熟的应用领域之一, 它主要通过光-热转换原理实现对太阳光的利用。太阳能选择性吸收薄膜是太阳能光-热转换中极其关键的材料, 也直接影响着太阳能热水器的集热效率和加工成本。 TiN_xO_y 有特殊的光学电学性

质、突出的机械性能和化学稳定性, 引起了科研工作者的的高度重视, 人们对其进行了广泛的研究^[2]。 TiN_xO_y 作为集热器上的光-热转换材料, 起源于 Blickensderfer 等人在 Si 基底上的研究^[3]。之后, 又有陈尔东等人利用直流磁控溅射技术在玻璃衬底上制备了 TiN_xO_y 薄膜, 通过调节 O_2 和 N_2 流量获得氮氧比不同的 TiN_xO_y 薄膜, 并研究了它们的性能^[2,4]; Lazarov M. 和 Sizmann R.^[5] 通过模拟及理论计算指导实验, 在 Cu 基底上制得 $\text{SiO}_2\text{-TiN}_x\text{O}_y$ 薄膜, 使得薄膜的吸收率达到了 0.92, 发射率为 0.065; Chen D. 等人^[6] 利用直流反应磁控溅射方法在 Cu 基底上制备了 TiN_xO_y 薄膜, 指出了基底

[收稿日期] 2012-12-25; **[修回日期]** 2013-01-19

[基金项目] 江苏省太阳能电池材料与技术重点实验室开放课题(201103); 江苏技术师范学院科研基金项目(KYY10058)

[作者简介] 杨娟(1985—), 女, 商丘人, 硕士生, 主攻太阳能选择性吸收薄膜。

[通信作者] 范真(1960—), 女, 苏州人, 教授, 主要研究方向为微纳米摩擦、表征等。

微结构对薄膜的吸收性能有一定的影响; Lazarov M. 等人^[7]考察 Cu 基底的粗糙度对 TiN_xO_y 薄膜性能的影响, 发现增大粗糙度可以使吸收率提高。

鉴于前人进行的研究, 本文分别在 Cu 基及 Al 基上镀制相同的膜系, 考察薄膜在不同基底上的粘附性, 并利用电化学方法在铝箔上制备多孔微结构, 考察并分析基底微结构及表面氧化层对薄膜光学性能的影响。

1 实验

1.1 Cu 和 Al 基体上薄膜的制备

实验中欲制备的膜系如图 1 所示, 采用由顶至底依次为减反层、吸收层和红外反射层的布局^[8]。AlN 作为减反层, 用以减少太阳光的反射, 使膜系对可见光及近红外光具有最大程度的吸收; TiN_xO_y 吸收层的作用同样是使膜系对光的吸收达到最大程度; 最底层纯 Al 红外反射层用来减少膜系对红外光的吸收, 避免过高的发射率。

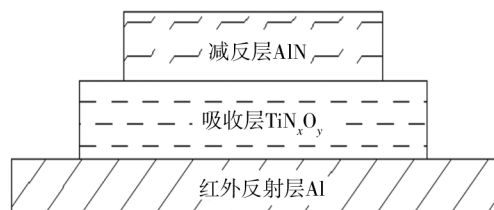


图 1 膜系结构

Fig. 1 The film structure

将基底铜片和铝箔分别放入丙酮中超声清洗 5 min, 以去除表面污染物, 再经去离子水冲洗干净后, 用氮气吹干, 然后采用连续镀膜机镀膜。实验中沉积薄膜所用的溅射靶材为金属钛和铝 (纯度 99.99%), 工作气体为高纯 Ar 气 (纯度 99.999%), 高纯 N_2 和 O_2 (纯度 99.999%) 为反应气体, 溅射生长前的腔室压强预抽至 1.6×10^{-4} Pa。

1.2 多孔 Al 基薄膜制备

将高纯铝箔 (纯度 99.999%, 厚 0.15 mm) 加工成 50 mm×35 mm 的薄片, 经去油、水洗后, 利用两步阳极氧化的方法制备多孔基底。一次阳极氧化在 0.125 mol/L 的柠檬酸溶液中进行, 采用恒压法, 在 250 V 的条件下氧化 60 min, 再用 60 °C 的 6% H_3PO_4 + 1.8% H_2CrO_4 (以质量分数计) 混合溶液浸泡样品 60 min, 去除氧化铝膜层; 然后进行二次阳极氧化, 氧化条件与一次阳极氧化相同, 氧化之后用上述相同的方法去除表面氧化铝膜, 即获得多孔微结构基底。采用 1.1 中的沉积工艺在该具有多孔结构的基底上镀膜。

2 测试及结果讨论

2.1 不同基底上薄膜的粘附性

在铜片及铝箔上镀制完 TiN_xO_y 膜系后, 冷却一段时间, 用生产实验中常用的一种方法检测薄膜的粘附性, 即分别用胶带在两片膜层上贴牢, 再用力撕下胶带, 所得的样品表面如图 2 所示。从图 2 可以看出, 铜基底上的 TiN_xO_y 膜与基底的粘附性非常差, 没有实际应用价值, 而铝箔上的膜几乎没有任何损坏。出现这种粘附性差距的原因是, 作为红外反射层的 Al 膜与 Cu 基底之间的膜基结合力比与 Al 基底之间的膜基结合力小^[9]。实际应用中, 膜系与基底间的粘附是研究者需考虑的问题之一。

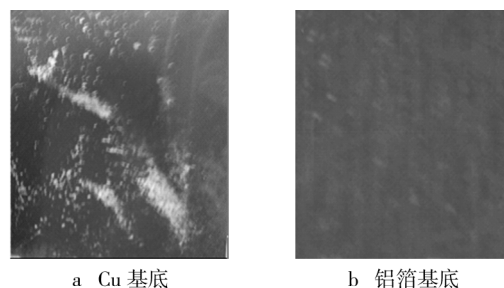


图 2 薄膜粘附性测试结果

Fig. 2 The result of film's adhesion properties

2.2 微结构对薄膜性能的影响

用 Veeco 公司的原子力显微镜 (AFM) 测定铝基底表面的形貌, 如图 3 所示。未经阳极氧化处理的基底存在原始的纹路, 粗糙度值 R_a 为 53.65 nm, 如图 3a 所示。经过二次阳极氧化处理后, 形成了多孔微结构, 孔径约为 500 ~ 630 nm, 粗糙度值 R_a 为 76.02 nm, 如图 3b 所示。

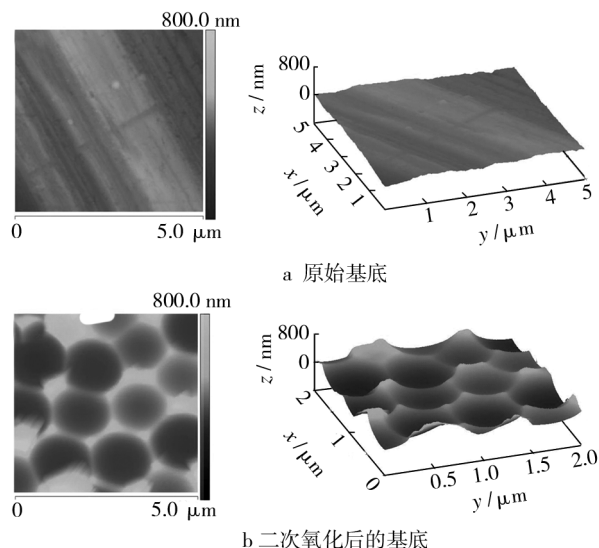


图 3 基底表面的 AFM 图

Fig. 3 AFM images of the substrate surface

利用 Optsol Absorber Control(一种快速光吸收、发射测量仪)测试两种基底上薄膜的吸收率与发射率,结果见表1。二次阳极氧化制造多孔微结构后,薄膜的吸收率明显得到了提高,这是一个重大的突破。另外,随着吸收率的升高,其相应的发射率也有所提高,从原来的6.1%上升到7.0%。吸收率升高是因为多孔结构可以形成光学陷阱,镀膜后的样品表面与其基底表面形貌相似,当太阳光照射到具有多孔结构的膜系表面时会进行多次反射吸收,减小反射率,提高吸收率;而且,当太阳光进一步入射到基底时,会在基底孔壁上进行多次反射吸收,这也使吸收率得到提高^[10-12]。用UV-Vis分光光度计测试薄膜的反射率,结果见图4。从图4也可以看出,与原始基底上的膜系相比,微孔结构基底上的膜系在可见光及近红外光内的反射率要低很多(极少段波长除外)。铝箔自身的发射率很低,但表面氧化层的存在则会增加其发射率,虽然铝箔经二次阳极氧化并在磷铬酸混合液中浸泡后,表面的氧化层会减少,但仍避免不了会残留少许氧化层,所以制造多孔微结构后,薄膜的发射率也有所提高^[13-15]。

表1 两种基底上薄膜的吸收率和发射率测试结果

Tab.1 Absorptance and emittance values of the films on two kinds of substrates

选择性吸收膜	吸收率 $\alpha/\%$	发射率 $\varepsilon/\%$
原始基底上的薄膜	84.6	6.1
二次氧化基底上的薄膜	96.0	7.0

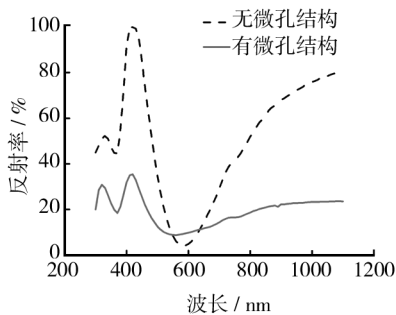


图4 两种基底上的膜系的反射率

Fig.4 Reflectance of the film on two different substrates

3 结论

- 1) 铝基底上的 $\text{AlN}/\text{TiN}_x\text{O}_y/\text{Al}$ 膜系与基底的粘附性比铜基底上的好。
- 2) 采用二次阳极氧化法在基底上制造出微孔结构,可大大提高镀膜后膜系的吸收率,同时膜系的发射率也会随着吸收率的升高而略有提高。

[参 考 文 献]

[1] 陆维德. 太阳能利用技术发展趋势评述[J]. 世界科技研究与发展,2007,29(1):95—99.

[2] 陈尔东,王聪,杨海刚,等. 直流磁控溅射制备 TiN_xO_y 薄膜的性能研究[J]. 真空,2008,45(1):60—63.

[3] BLICKENSDE RFER R,DEARDORFF D K,LINCOLN R L. Spectral Reflectance of TiN_x and ZrN_x Films as Selective Solar Absorbers[J]. Solar Energy,1977,19(4):429—432.

[4] 陈尔东,王聪. TiN_xO_y 薄膜的制备及其光学特性[J]. 材料科学与工程学报,2008,26(5):706—708.

[5] LAZAROV M,SIZMANN R,FREI U. Optimization of $\text{SiO}_2\text{-TiN}_x\text{O}_y\text{-Cu}$ Interference Absorbers: Numerical and Experimental Results[J]. Proc SPIE,1993,2017:345—356.

[6] CHEN D,SHEN H,WANG B W,et al. The Preparation and Characteristics Study of TiN_xO_y Spectral Selective Absorbing Film by Magnetron Sputtering[J]. Acta Metallurgica Sinica,2005,18(3):385—388.

[7] LAZAROV M,BRUNOTTE A, EISENHAMMER T, et al. Effects of Roughness on $\text{TiN}_x\text{O}_y\text{-Cu}$ Selective Absorbers[J]. Proc SPIE,1992(1727):34—45.

[8] 万倩,程旭东,王辉,等. $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ 太阳能选择性吸收薄膜的制备与性能研究[J]. 表面技术,2011,40(2):47—50.

[9] 程春晓,姚宁,马丙现,等. 采用钛-铝-铜过渡层在铜基底上沉积金刚石薄膜的研究[J]. 真空与低温,2005,11(1):46—49.

[10] ZHAO Shu-xi,EWA Wäckelgård. Optimization of Solar Absorbing Three-layer Coatings[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells,2006,90(3):243—261.

[11] ZHANG Qi-Chu. Recent Progress in High-temperature Solar Selective Coatings[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells,2000,62(1/2):63—74.

[12] ZHU De-chun,ZHAO Shu-xi. Chromaticity and Optical Properties of Colored and Black Solar-thermal Absorbing Coatings[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells,2010,94(10):1630—1635.

[13] 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,2009:12—25.

[14] MASUDA H,FUKUDA K. Fabrication of Highly Ordered Structures Using Anodic Porous Alumina[J]. Science,1995,268(5216):1466—1468.

[15] 敖昕,戴金辉,时磊艳,等. 超薄氧化铝模板的制备及应用[J]. 功能材料,2011,42(增刊):1—5.