



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106958005 A

(43)申请公布日 2017.07.18

(21)申请号 201710211077.7

G23C 14/34(2006.01)

(22)申请日 2017.03.31

F24J 2/48(2006.01)

(71)申请人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道519号

(72)发明人 高俊华 曹鸿涛 王小雨 胡海博

(74)专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限公司 33224

代理人 刘诚午

(51)Int.Cl.

G23C 14/14(2006.01)

G23C 14/06(2006.01)

G23C 14/08(2006.01)

G23C 14/10(2006.01)

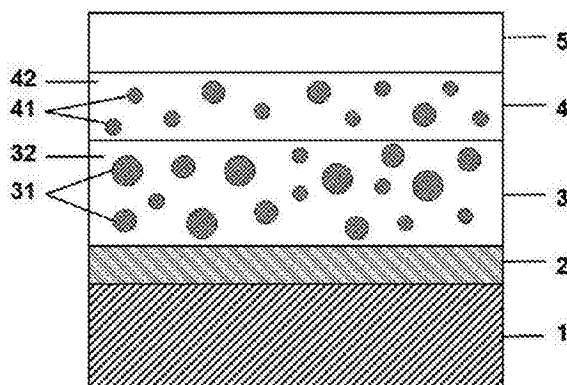
权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

一种耐高温金属陶瓷太阳光谱选择性吸收涂层及制备方法

(57)摘要

本发明公开一种耐高温金属陶瓷太阳光谱选择性吸收涂层,自基底向外依次包括合金红外反射层、金属陶瓷吸收层和陶瓷减反层;合金红外反射层由WAl或WTi合金薄膜组成;金属陶瓷吸收层由双层复合的WAl/Al₂O₃或WTi/Al₂O₃金属陶瓷薄膜组成,自合金红外反射层向外依次为高金属体积分数金属陶瓷薄膜和低金属体积分数金属陶瓷薄膜;陶瓷减反层由Al₂O₃陶瓷薄膜或Al₂O₃叠加SiO₂双陶瓷薄膜组成。本发明还公开了本发明涂层的制备方法。本发明的涂层发射率低(~10%@500℃)、吸收率高(>92%)、热稳定性好,当长时间处于600℃的高温条件下时其光学性能基本保持不变,且制备工艺简单,可重复性好。



1. 一种耐高温金属陶瓷太阳光谱选择性吸收涂层,其特征在于:所述耐高温金属陶瓷太阳光谱选择性吸收涂层自基底向外依次包括合金红外反射层、金属陶瓷吸收层和陶瓷减反层;所述的合金红外反射层为WAl或WTi合金薄膜;所述的金属陶瓷吸收层为双层复合的WAl/ Al_2O_3 或WTi/ Al_2O_3 金属陶瓷薄膜;所述的陶瓷减反层为 Al_2O_3 陶瓷薄膜或 Al_2O_3 叠加 SiO_2 双陶瓷薄膜。

2. 根据权利要求1所述的耐高温金属陶瓷太阳光谱选择性吸收涂层,其特征在于:所述的合金红外反射层中,合金为WAl时,Al的原子百分比为2%~15%;合金为WTi时,Ti的原子百分比为2%~18%。

3. 根据权利要求1所述的耐高温金属陶瓷太阳光谱选择性吸收涂层,其特征在于:所述的金属陶瓷吸收层为双层WAl/ Al_2O_3 金属陶瓷薄膜时,自合金红外反射层向外依次为高金属体积分数金属陶瓷薄膜和低金属体积分数金属陶瓷薄膜,所述高金属体积分数金属陶瓷薄膜中WAl合金的体积百分数为25%~60%,所述低金属体积分数金属陶瓷薄膜中WAl合金的体积百分数为10%~40%,所述WAl合金中Al的原子百分比为3%~17%。

4. 根据权利要求1所述的耐高温金属陶瓷太阳光谱选择性吸收涂层,其特征在于:所述的金属陶瓷吸收层为双层WTi/ Al_2O_3 金属陶瓷薄膜时,自合金红外反射层向外依次为高金属体积分数金属陶瓷薄膜和低金属体积分数金属陶瓷薄膜,所述高金属体积分数金属陶瓷薄膜中WTi合金的体积百分数为25%~60%,所述低金属体积分数金属陶瓷薄膜中WTi合金的体积百分数为10%~40%,所述WTi合金中Ti的原子百分比为3%~18%。

5. 根据权利要求1或2所述的耐高温金属陶瓷太阳光谱选择性吸收涂层,其特征在于:所述的合金红外反射层厚度范围为80~200nm。

6. 根据权利要求3或4所述的耐高温金属陶瓷太阳光谱选择性吸收涂层,其特征在于:所述的双金属陶瓷吸收层薄膜的厚度为40~230nm;所述的高金属体积分数金属陶瓷吸收层薄膜的厚度为20~130nm;所述的低金属体积分数金属陶瓷吸收层薄膜的厚度为20~100nm。

7. 根据权利要求1所述的耐高温金属陶瓷太阳光谱选择性吸收涂层,其特征在于:所述的陶瓷减反层为 Al_2O_3 膜时,陶瓷减反层厚度为50~140nm;所述的陶瓷减反层为 Al_2O_3 膜上叠加 SiO_2 膜时,陶瓷减反层厚度为70~180nm。

8. 一种根据权利要求1~7任一项所述的耐高温金属陶瓷太阳光谱选择性吸收涂层的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 沉积合金红外反射层:以平面高纯W和高纯Al或Ti作为溅射源,采用直流或射频溅射的方法,以Ar作为溅射气体,分别独立控制W靶与Al或Ti靶的功率,调控到达基片表面的W与Al或Ti原子比,同时结合射频偏压的施加,实现不同合金比WAl或WTi薄膜的沉积,得到所述的合金红外反射层;

(2) 沉积金属陶瓷吸收层:金属陶瓷层结构采用射频驱动 Al_2O_3 靶,直流或射频驱动W靶以及Al或Ti靶,三靶共溅射的方式,在Ar溅射气氛下,分别独立控制 Al_2O_3 靶、W靶和Al或Ti靶的功率,实现不同金属体积百分数和不同合金比的WAl/ Al_2O_3 或WTi/ Al_2O_3 金属陶瓷吸收膜层的制备;

(3) 沉积陶瓷减反层:采用射频驱动高纯 Al_2O_3 靶,在Ar溅射气氛下,直接在金属陶瓷吸收层表面镀制一层 Al_2O_3 陶瓷减反层;或者在沉积 Al_2O_3 陶瓷减反层后,采用射频驱动高纯

SiO₂靶,再在其上加镀一层SiO₂陶瓷减反层。

一种耐高温金属陶瓷太阳光谱选择性吸收涂层及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及太阳光谱选择性吸收涂层材料制备领域,特别涉及选择金属W掺入Ti或Al嵌在 Al_2O_3 陶瓷材料中用于构建耐高温太阳光谱选择性吸收涂层的技术。

背景技术

[0002] 太阳能热发电技术具有能量转换效率高,可实现24h连续发电,并易于与传统发电技术相结合等优势,近年来受到人们越来越广泛的关注。槽式聚光集热系统是目前光热发电诸多技术中发展较为成熟,应用最为广泛的技术之一,但受传统槽式热发电系统中导热油分解温度的限制(约420℃),光热发电效率一直较低。由此,国内外研究人员积极开发基于熔融盐(如60% KNO_3 +40% NaNO_3)热媒介质的高温热发电系统,这种高温熔融盐光热发电系统的工作温度可达550℃以上,客观上对太阳光谱选择性吸收涂层材料本身和其性能提出了更为苛刻的要求。因此,开发新型高效、稳定的耐高温(>550℃)太阳光谱选择性吸收涂层是实现高温光热发电效率提升的关键所在。

[0003] 多年来,人们对耐高温太阳光谱选择性吸收涂层进行了广泛而深入的研究,从材料的选择到制备工艺都取得了较大的进展。如 $\text{HfO}_x/\text{Mo}/\text{HfO}_2$ 和 $\text{Al}_x\text{O}_y/\text{Al}/\text{Al}_x\text{O}_y$ 膜系,以及基于氮氧化物、过渡金属氮化物的 $\text{TiAlN}/\text{TiAlON}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{NbAlN}/\text{NbAlON}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 等多层膜沉积在Cu基底上,膜层在较高温度下仍具有优异的光学性质和热稳定性。但是沉积在不锈钢基底上时,膜层发射率普遍升高,因此不适合用在以不锈钢管作内芯的集热管的实际应用中。

[0004] Céspedes 等的研究(Novel Mo- Si_3N_4 based selective coating for high temperature concentrating solar power applications.Solar Energy Materials and Solar Cells,2014,122:217-225)以Ag作红外反射层,以Mo/ Si_3N_4 作金属陶瓷吸收层所制备的多层膜系,可耐受600℃下15h的真空处理,且发射率很低。但金属Ag熔点低、易氧化,钝化Ag层或提高其抗氧化能力是保证该类涂层低发射率的关键。

[0005] 上述光谱吸收涂层虽都具有550℃以上高温条件下一定时间内大气或真空环境中的光学性能稳定性,但截至目前,被商业化应用于熔融盐高温光热发电站仅有Mo/ SiO_2 和W/ Al_2O_3 。

[0006] Rebouta等在其研究(Solar selective absorbers based on $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$ cermets and $\text{AlSiN}/\text{AlSiON}$ layers.Solar Energy Materials and Solar Cells,2015,137:93-100)中,用W作红外反射层,双层W/ Al_2O_3 金属陶瓷膜作吸收层, SiO_2 或 Al_2O_3 作减反层,所制备的选择性吸收涂层对太阳光谱的吸收率为0.93-0.95,400℃的发射率为0.7-0.10,在空气中加热至400℃保持一定时间,涂层的光学性质只有微小的改变,但是在真空中加热至580℃时,涂层的发射曲线发生较大变化,这可能是由于金属陶瓷吸收层内金属纳米粒子在高温下发生了扩散、团聚和长大,导致吸收层的成分和结构发生变化,进而影响了涂层的光学性质和热稳定性。

[0007] 因此,W/ Al_2O_3 金属陶瓷虽已用于商业化的集热管制造中,但其纳米粒子体系在高温(>550℃)下的热稳定性问题还没有得到有效解决。另外,集热管自身热辐射损失的能量

会随工作温度的升高而急剧增加,特别在高温($>550^{\circ}\text{C}$)下。因此,在保障选择性吸收涂层热稳定性的同时,降低涂层的发射率也显得尤为重要。

[0008] CN102095265B的专利公开说明书公开了一种中高温太阳能选择性吸收涂层,该涂层由双层结构的金属陶瓷层组成,其中,金属成分为Mo、W、Ni、Cr或Co微粉粒,陶瓷介质 Al_2O_3 或TiN微粉,在太阳光谱区有很强的吸收能力,且在红外光谱区有较低的辐射能力,但该金属单质微纳粒子活性高,在高温工作环境下仍然易发生氧化、扩散,使得光热膜层性能衰减,甚至失效,仅可用在 $100\sim 350^{\circ}\text{C}$ 的工作温度下。

[0009] CN103029374A和CN103625032A的专利公开说明书分别公开了一种中高温太阳能光热选择性吸收涂层,金属陶瓷吸收涂层由金属Ti颗粒亚层和绝缘介质依次交替组成,红外反射层采用TiN薄膜,具有较高的硬度和抗氧化特性,可以起到抗扩散和阻氢作用,同时具有较高的吸收率和较低的发射率,但金属Ti粒子在高温下不稳定,仅适用于 450°C 以内的高温真空环境。

[0010] 此外,还有一些由三种及以上材料组成的太阳光谱选择性吸收涂层,但需要要求更高的涂层制造设备及制造工艺。

发明内容

[0011] 本发明提供了一种具有较好的高温热稳定性的太阳光谱选择性吸收涂层及其制备方法,适用于用熔融盐作导热介质的槽式太阳能热发电系统用高温(600°C)真空集热管,该涂层具有发射率低和热稳定性好的特点,且制备工艺简单,可重复性好。

[0012] 本发明提出一种耐高温金属陶瓷太阳光谱选择性吸收涂层,该涂层采用多层复合结构,自基底向外依次包括合金红外反射层、金属陶瓷吸收层和陶瓷减反层,所述的合金红外反射层为WAl或WTi合金薄膜,所述的金属陶瓷吸收层为双层复合的WAl/ Al_2O_3 或WTi/ Al_2O_3 金属陶瓷薄膜,所述的陶瓷减反层为 Al_2O_3 陶瓷薄膜或 Al_2O_3 叠加 SiO_2 双陶瓷薄膜。

[0013] 本发明采用WTi或WAl双金属纳米体系内热扩散驱动的偏析、钝化提高其微结构热稳定性的思路,选用Al或Ti作为掺杂金属。通过高温下WTi或WAl纳米粒子体系内Al或Ti的外扩散偏析到W的晶界、孔洞等晶体缺陷处,减少晶体缺陷态密度,从而降低金属纳米粒子体系的晶界能,使整个体系趋于稳定,并且处于晶界的Ti或Al还可以阻挡W纳米粒子间的扩散和团聚。

[0014] 再者,与W相比,Ti或Al更易氧化,当环境中存在氧时,Ti或Al会氧化牺牲形成氧化铝或氧化钛钝化层,保护W纳米粒子。因此,采用WTi或WAl合金粒子替代单一的W金属粒子嵌入到 Al_2O_3 陶瓷母相中构成金属陶瓷吸收层,可有效抑制高温下金属陶瓷膜层内金属粒子的扩散、团聚和氧化等不稳定行为,起到提高其热稳定性的目的,稳定性可提高到 600°C 以上。

[0015] 另一方面,选用W基合金作红外反射层,在近红外波段范围反射率高,2500nm波长处的反射率可达95%,因此可以减小整个金属陶瓷太阳光谱选择性吸收膜系的发射率,同时W薄膜中掺入Ti或Al,同样在温度升高时,Ti或Al的扩散偏析,可以稳定W纳米粒子体系,使其仍具有高的红外反射率。

[0016] 优选地,所述的WAl合金红外反射层中Al的原子百分比为2%~15%。

[0017] 优选地,所述的WTi合金红外反射层中Ti的原子百分比为2%~18%。

[0018] 根据WAl合金和WTi合金的相图推断,在该原子百分比范围内,W和掺杂的溶质可以形成固溶体。少量Al或Ti的加入既可以增强红外反射层的热稳定性,又不会影响薄膜在近红外区的反射率。

[0019] 所述金属陶瓷吸收层为双层WAl/ Al_2O_3 金属陶瓷薄膜时,自合金红外反射层向外依次为高金属体积分数金属陶瓷薄膜和低金属体积分数金属陶瓷薄膜,其中,所述高金属体积分数金属陶瓷薄膜中WAl合金的体积百分数为25%~60%,所述低金属体积分数金属陶瓷薄膜中WAl合金的体积百分数为10%~40%,所述WAl合金中Al的原子百分比为3%~17%。

[0020] 所述金属陶瓷吸收层为双层WTi/ Al_2O_3 金属陶瓷薄膜时,自合金红外反射层向外依次为高金属体积分数金属陶瓷薄膜和低金属体积分数金属陶瓷薄膜,其中,所述高金属体积分数金属陶瓷薄膜中WTi合金的体积百分数为25%~60%,所述低金属体积分数金属陶瓷薄膜中WTi合金的体积百分数为10%~40%,所述WTi合金中Ti的原子百分比为3%~18%。

[0021] 金属陶瓷薄膜中的金属体积分数的范围需要进行优选,含量过高的金属纳米粒子间的间距减小,在高温下使用时,易发生团聚、扩散,使纳米结构遭到破坏,从而引起光学性能的衰退。含量过低的金属纳米粒子对光的吸收有限,不能有效的吸收太阳光。

[0022] 双金属陶瓷吸收层中金属的体积分数和各层薄膜的厚度需要相互匹配,这样得到的耐高温金属陶瓷太阳光谱选择性吸收涂层的光学性能和热稳定性才是最优的。

[0023] 所述的金属陶瓷吸收层或陶瓷减反层中, Al_2O_3 的Al与O原子比约为2:3;所述的 SiO_2 陶瓷减反层中Si与O原子比约为1:2。

[0024] 优选地,所述的合金红外反射层厚度为80~200nm。

[0025] 在该厚度范围内,制备的金属层近红外反射最高,可以有效降低发射率。

[0026] 优选地,所述的金属陶瓷吸收层薄膜的厚度为40~230nm,其中高金属体积分数金属陶瓷薄膜厚度为20~130nm,低金属体积分数金属陶瓷薄膜厚度为20~100nm。

[0027] 优选地,所述的陶瓷减反层为 Al_2O_3 膜,陶瓷减反层厚度为50~140nm。

[0028] 优选地,所述的陶瓷减反层为 Al_2O_3 膜上叠加 SiO_2 膜,陶瓷减反层厚度为70~180nm。

[0029] 陶瓷减反层主要是减少太阳光的反射,增加光的透过,厚度太薄,减反效果不明显,厚度太厚,会影响整个涂层的反射光谱,有时还会降低涂层的光学性能。

[0030] 耐高温金属陶瓷太阳光谱选择性吸收涂层需要的是综合光学性能(高吸收率,低发射率)的提升,不同膜层间的匹配很重要。

[0031] 本发明还提供了一种耐高温金属陶瓷太阳光谱选择性吸收涂层的制备方法,按照以下步骤进行:

[0032] (1) 沉积合金红外反射层:以平面高纯W和高纯Al或Ti作为溅射源,采用直流或射频溅射的方法,以Ar作为溅射气体,通过分别独立控制W靶与Al或Ti的功率,来调控到达基片表面的W与Al或Ti原子比,同时结合射频偏压的施加,进而实现不同合金比WAl或WTi薄膜的沉积,得到所述的合金红外反射层;

[0033] (2) 沉积金属陶瓷吸收层:金属陶瓷吸收层结构具体是由WAl 或WTi纳米粒子嵌入到 Al_2O_3 陶瓷母相中构成,采用射频驱动 Al_2O_3 靶,直流或射频驱动W靶以及Al或Ti靶,三靶共

溅射的方式,在Ar溅射气氛下,通过分别独立控制 Al_2O_3 靶、W靶和Al或Ti靶的功率,来实现不同金属体积百分数和不同合金比的WAl/ Al_2O_3 或WTi/ Al_2O_3 金属陶瓷吸收层的制备;

[0034] (3) 沉积陶瓷减反层:采用射频驱动高纯 Al_2O_3 靶,在Ar溅射气氛下,直接在金属陶瓷吸收层表面镀制一层 Al_2O_3 陶瓷减反层;或者在沉积 Al_2O_3 陶瓷减反层后,采用射频驱动高纯 SiO_2 靶,再在其上加镀一层 SiO_2 陶瓷减反层。

[0035] 本发明的耐高温金属陶瓷太阳光谱选择性吸收涂层通过高温下WTi或WAl纳米粒子体系内Ti或Al的外扩偏析,降低金属纳米粒子体系的晶界能,并阻挡W纳米粒子间的扩散和团聚,使得整个纳米粒子体系趋于稳定,进而实现金属陶瓷薄膜热稳定性的提升,即使在高温600℃下退火840h,该涂层仍具有较高的吸收率(>92%)和非常低的发射率($\sim 10\%$ @500℃)。

[0036] WAl或WTi双金属在金属陶瓷吸收层的应用和W基合金在红外反射层的应用是本发明的关键所在,使薄膜热稳定性增加的同时其光学性质也得到增强,实现整个金属陶瓷选择性吸收涂层的光学特性和高温热稳定性的协同强化,获得适用于600℃高温下的太阳光谱选择性吸收涂层,可用在以熔融盐作导热介质的槽式太阳能热发电系统中。

附图说明

[0037] 图1为本发明基于双金属/陶瓷复合的金属陶瓷选择性吸收涂层截面示意图。

[0038] 图2A为实施例1制备的WTi/ Al_2O_3 金属陶瓷选择性吸收涂层热处理前后光学反射谱图。

[0039] 图2B为对比例制备的W/ Al_2O_3 金属陶瓷选择性吸收涂层热处理前后光学反射谱图。

[0040] 图3为实施例2制备的WAl/ Al_2O_3 金属陶瓷选择性吸收涂层热处理前后光学反射谱图。

具体实施方式

[0041] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步详细描述,有必要指出的是,本实施例只用于对本发明进行进一步的说明,并不能理解为对本发明保护范围的界定。

[0042] 本发明所涉及的耐高温金属陶瓷太阳光谱选择性吸收涂层结构如图1所示,自基底1(包括表面抛光的不锈钢片、石英片、蓝宝石以及(100)单晶硅片)向上依次包括合金红外反射层2、高金属体积分数金属陶瓷吸收层3、低金属体积分数金属陶瓷吸收层4、陶瓷减反层5。

[0043] 其中,合金红外反射层2为WAl薄膜时,其中Al的原子百分比为2%~15%;高金属体积分数金属陶瓷吸收层3为WAl/ Al_2O_3 金属陶瓷吸收层,其中W基合金31的体积百分数为25%~60%,余下的为非晶 Al_2O_3 陶瓷母相32,金属陶瓷薄膜中WAl合金中Al的原子百分比为3%~17%;低金属体积分数金属陶瓷吸收层4为WAl/ Al_2O_3 金属陶瓷吸收层,其中W基合金41的体积百分数为10%~40%,余下的为非晶 Al_2O_3 陶瓷母相42,金属陶瓷薄膜中WAl合金中Al的原子百分比为3%~17%;陶瓷减反层为 Al_2O_3 薄膜或者 Al_2O_3 膜上叠加 SiO_2 膜。

[0044] 合金红外反射层2为WTi薄膜时,其中Ti的原子百分比为2%~18%;高金属体积分数金属陶瓷吸收层3为WTi/ Al_2O_3 金属陶瓷吸收层,其中W基合金31的体积百分数为25%~60%,余下的为非晶 Al_2O_3 陶瓷母相32,金属陶瓷薄膜中WTi合金中Ti的原子百分比为3%~

18%；低金属体积分数金属陶瓷吸收层4为WTi/Al₂O₃金属陶瓷吸收层，其中W基合金41的体积百分数为10%~40%，余下的为非晶Al₂O₃陶瓷母相42，金属陶瓷薄膜中WTi合金中Ti的原子百分比为3%~18%；陶瓷减反层为Al₂O₃薄膜或者Al₂O₃膜上叠加SiO₂膜。

[0045] 本发明采用多靶磁控共溅射的技术制备热稳定性好的耐高温金属陶瓷太阳光谱选择性吸收涂层，包括在蓝宝石、石英片、(100)单晶硅片和抛光不锈钢片上制备，具体方法为：

[0046] (1) 基片经去污剂浸泡清洗后，浸入到丙酮中超声清洗约20min，接着用去离子水冲洗，随后将基片浸入到酒精中超声清洗20min，完毕后使用去离子水清洗，再次将基片浸入到酒精中，最后捞出利用纯N₂吹干备用；

[0047] (2) 采用平面高纯W靶(>99.99%)作为W元素的来源，高纯Al₂O₃靶(>99.99%)作为Al₂O₃介质母相的来源，高纯Al靶或Ti靶(>99.99%)作为双金属中掺杂Al或者Ti元素的来源；固定陶瓷靶的功率密度在5~7W/cm²，通过分别独立调整W和Al或Ti靶的功率来调控金属陶瓷内双金属的体积百分数以及双金属内各元素百分比；采用高纯Ar气氛来保证有效的辉光放电以及各靶材的溅射。

[0048] 实施例1

[0049] 将待镀的石英片、抛光不锈钢片和(100)单晶硅片置于沉积室内，预抽真空，本底真空至 3×10^{-4} Pa，加热石英片、抛光不锈钢片和(100)单晶硅片，使其温度为140℃，同时通入Ar，使真空室气压上升至0.22Pa，保温60min以便解吸附，除去基片表面物理吸附的杂质；随后关闭Ar的通入，将沉积室重新抽至 2×10^{-4} Pa，且再次通入Ar，使沉积室压力重新升至0.22Pa；打开基片射频偏压，设置其功率为~80W并起辉，溅射10min，进一步清洗基片表面。

[0050] 关闭清洗偏压并同时开启W靶、Ti靶的驱动电源，调节其功率至80W，预溅射30min，预溅射完毕后设定W靶功率为70W、Ti靶功率为15W，其中W靶、Ti靶均采用直流电源驱动，同时开启基片射频偏压，设定功率为25W，基片表面自偏压稳定在-65V左右，接着开启基片旋转，其转速控制在15rpm左右，待整个沉积室放电过程稳定后，随后旋开靶面的挡板进行沉积，沉积时间为80min，得到WTi合金红外反射层，厚度为130nm，且所述的WTi合金内Ti的原子百分比为10%。

[0051] 随后关闭上述两磁控靶，开启Al₂O₃靶的射频驱动电源，调节其功率密度至~6W/cm²，预溅射60min，同时开启另一个W靶和Ti靶的驱动电源，设定W靶功率为24W，Ti靶功率为9W，其中W靶采用射频电源驱动，Ti靶采用直流电源驱动，待整个沉积室放电过程稳定后，旋开靶面的挡板进行沉积，沉积时间为27min，得到金属体积百分数约为43%的WTi/Al₂O₃金属陶瓷吸收层，其中WTi合金内Ti的原子百分比约为9%。

[0052] 然后，调低W靶和Ti靶的功率分别至16W和5W，保持Al₂O₃靶功率不变，沉积时间为32min，得到金属体积百分数约为24%的WTi/Al₂O₃吸收层，其中WTi合金内Ti的原子百分比为5%。

[0053] 随之W靶和Ti靶重新用挡板遮住并关闭相应的驱动电源，维持Al₂O₃靶的放电条件不变，在WTi/Al₂O₃薄膜表面继续沉积120min的Al₂O₃，用作整个吸收涂层的陶瓷减反层。

[0054] 将上述实施例在抛光不锈钢片上所制备的选择性吸收涂层先置于马弗炉内500℃下热处理2h，然后真空封管在石英管内，再在管式炉内600℃热处理840h，图2A给出了实施例1制备的WTi/Al₂O₃金属陶瓷选择性吸收涂层热处理前后的光学反射谱图，沉积态涂层对

太阳光谱的吸收率为92.2%，500℃下发射率为9.7%，经热处理后涂层对太阳光谱的吸收率微升到92.8%，500℃下发射率约为10.3%，并具有长时间的热稳定性。

[0055] 对比例

[0056] 将待镀的石英片和抛光不锈钢片置于沉积室内，预抽真空，本底真空至 3.4×10^{-4} Pa，加热石英片和抛光不锈钢片，使其温度为140℃，同时通入Ar，使真空室气压上升至0.22Pa，保温60min以便解吸附，除去基片表面物理吸附的杂质；随后关闭Ar的通入，将沉积室重新抽至 2.1×10^{-4} Pa，且再次通入Ar，使沉积室压力重新升至0.22Pa；打开基片射频偏压，设置其功率为~80W并起辉，溅射10min，进一步清洗基片表面。

[0057] 关闭清洗偏压并同时开启一个W靶的直流驱动电源，调节其功率至70W，同时开启基片旋转，其转速控制在15rpm左右，待整个沉积室放电过程稳定后，旋开靶面的挡板进行沉积，预溅射80min，预溅射完毕后，关闭W靶的驱动电源。

[0058] 开启Al₂O₃靶的射频驱动电源，调节其功率密度至~6W/cm²时，开启另一个W靶射频驱动电源，设定W靶功率为24W，沉积时间为24min，得到金属体积百分数约为42%的W/Al₂O₃吸收层。

[0059] 然后调低W靶功率至16W，保持Al₂O₃靶功率不变，沉积时间为35min，得到金属体积百分数为23%的W/Al₂O₃金属陶瓷吸收层。

[0060] 随之W靶重新用挡板遮住并关闭相应的驱动电源，维持Al₂O₃靶的放电条件不变，在W/Al₂O₃薄膜表面继续沉积120min的Al₂O₃，用作整个吸收涂层的陶瓷减反层。

[0061] 将上述实施例在抛光不锈钢片上所制备的选择性吸收涂层先置于马弗炉内500℃下热处理2h，然后真空封管在石英管内，再在管式炉内600℃热处理750h，图2B给出了对比例制备的W/Al₂O₃金属陶瓷选择性吸收涂层热处理前后的光学反射谱，沉积态涂层对太阳光谱的吸收率为93.1%，500℃下发射率为12.1%，经热处理后涂层对太阳光谱的吸收率降到88.6%，500℃下发射率升至16.2%，吸收率大大降低，发射率升高，热稳定性较差。

[0062] 实施例2

[0063] 将待镀的石英片和抛光不锈钢片置于沉积室内，预抽真空，本底真空至 3.2×10^{-4} Pa，加热石英片、抛光不锈钢片和(100)单晶硅片，使其温度为140℃，同时通入Ar，使真空室气压上升至0.22Pa，保温60min以便解吸附，除去基片表面物理吸附的杂质；随后关闭Ar的通入，将沉积室重新抽至 2.1×10^{-4} Pa，且再次通入Ar，使沉积室压力重新升至0.22Pa；打开基片射频偏压，设置其功率为~80W并起辉，溅射10min，进一步清洗基片表面。

[0064] 关闭清洗偏压并同时开启W靶、Al靶的驱动电源，调节其功率至80W，预溅射30min，预溅射完毕后设定W靶功率为70W、Al靶功率为10W，其中W靶、Al靶均采用直流电源驱动，同时开启基片射频偏压，设定功率为20W，基片表面自偏压稳定在-50V左右，接着开启基片旋转，其转速控制在15rpm左右，待整个沉积室放电过程稳定后，随后旋开靶面的挡板进行沉积，沉积时间为70min，得到WAl合金红外反射层，厚度为130nm，且所述的WAl合金内Al的原子百分比为11%。

[0065] 随后关闭上述两磁控靶，开启Al₂O₃靶的射频驱动电源，调节其功率密度至~6W/cm²，预溅射60min，同时开启另一个W靶和Al靶的驱动电源，设定W靶功率为24W，Al靶功率为7W，其中W靶采用射频电源驱动，Al靶采用直流电源驱动，待整个沉积室放电过程稳定后，旋开靶面的挡板进行沉积，沉积时间为23min，得到金属体积百分数约为44%的WAl/Al₂O₃金属

陶瓷吸收层,其中WA1合金内Al的原子百分比约为10%。

[0066] 然后调低W靶和Al靶的功率分别至16W和5W,保持Al₂O₃靶功率不变,沉积时间为37min,得到金属体积百分数约为25%的WA1/Al₂O₃金属陶瓷吸收层,其中WA1合金内Al的原子百分比为6%。

[0067] 随之W靶和Al靶重新用挡板遮住并关闭相应的驱动电源,维持Al₂O₃靶的放电条件不变,在WA1/Al₂O₃薄膜表面继续沉积120min的Al₂O₃,用作整个吸收涂层的陶瓷减反层。

[0068] 将上述实施例在抛光不锈钢片上所制备的选择性吸收涂层先置于马弗炉内500℃下热处理2h,然后真空封管在石英管内,再在管式炉内600℃热处理700h,图3给出了实施例2制备的WA1/Al₂O₃金属陶瓷选择性吸收涂层热处理前后的光学反射谱,沉积态涂层对太阳光谱的吸收率为92.5%,500℃下发射率为9.5%,经热处理后涂层对太阳光谱的吸收率微升到92.8%,500℃下发射率约为10.4%,并具有长时间的热稳定性。

[0069] 上述是结合实施例对本发明作详细说明,但是本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其它任何在本发明专利核心指导思想下所作的改变、替换、组合简化等都包含在本发明专利的保护范围之内。

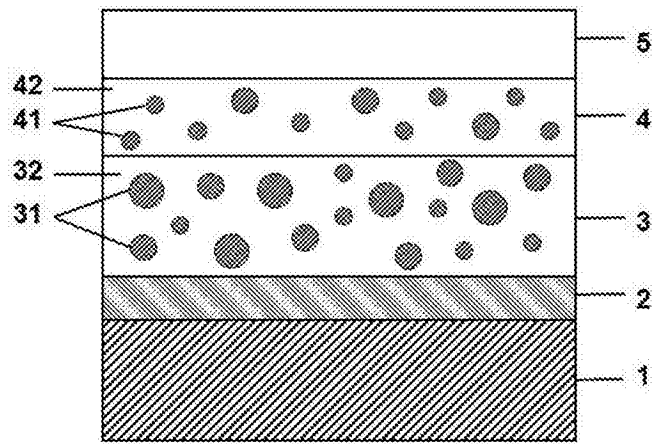


图1

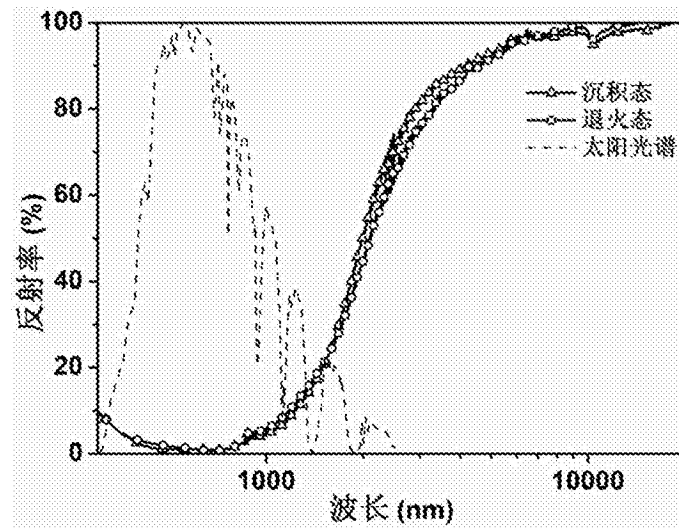


图2A

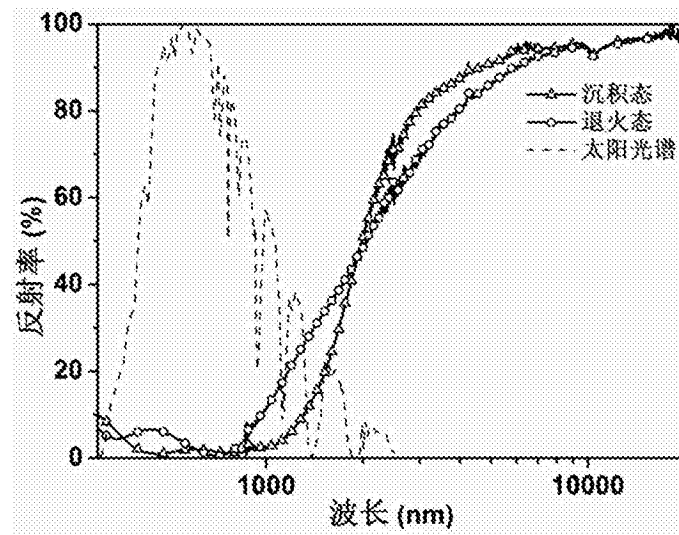


图2B

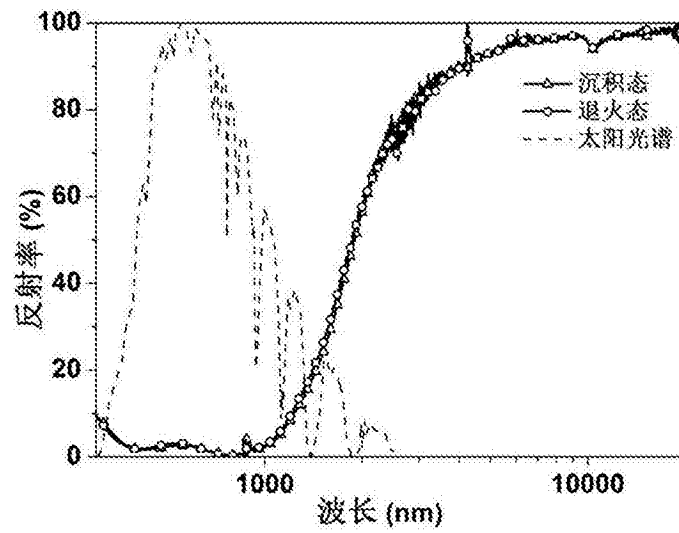


图3