



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101806508 A

(43) 申请公布日 2010.08.18

(21) 申请号 201010116609.7

C23C 14/08(2006.01)

(22) 申请日 2010.02.26

(71) 申请人 北京天瑞星真空技术开发有限公司

地址 100080 北京市海淀区中关村南三街
16号

(72) 发明人 张秀廷 刘雪莲 薛文 卢铁军
范兵 陈步亮

(74) 专利代理机构 北京永创新实专利事务所
11121

代理人 周长琪

(51) Int. Cl.

F24J 2/48(2006.01)

C23C 14/35(2006.01)

C23C 14/16(2006.01)

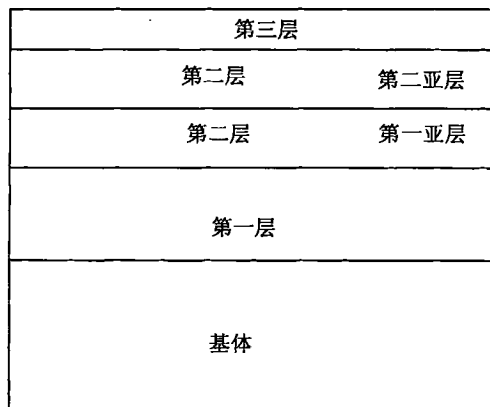
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种高温太阳能选择性吸收涂层及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高温太阳能选择性吸收涂层及其制备方法,涂层从底层到表面依次为红外反射层、吸收层、减反射层,第一层红外反射层由 Ti 膜、Al 膜或者 TiAl 合金膜之中的任何一种组成,厚度在 50 ~ 250nm;第二层吸收层包括两个亚层结构,均为 TiAlCN+TiAl 膜,厚度均为 50 ~ 100nm,第一亚层 TiAl 的体积百分比大于第二亚层 TiAl 的体积百分比;第三层减反射层由 TiO₂ 膜或者 Al₂O₃膜中任何一种组成,厚度均为 20 ~ 60nm。采用纯金属靶中频磁控溅射方法在基体表面制备红外发射层,采用金属 Ti 靶和 Al 靶中频磁控溅射方法在第一层上制备第二层吸收层,采用金属靶中频磁控溅射方法在第二层上制备第三层减。



1. 一种高温太阳能选择性吸收涂层,其特征在于,涂层包括三层膜,从基体到表面依次为红外反射层、吸收层和减反射层;

第一层红外反射层由 Ti 膜、Al 膜或者 TiAl 合金膜之中的任何一种组成,厚度在 50 ~ 250nm;第二层吸收层包括两个亚层结构,两个亚层均为 TiAlCN+TiAl 膜,第一亚层和第二亚层的厚度均为 50 ~ 100nm,第一亚层 TiAl 的体积百分比大于第二亚层 TiAl 的体积百分比;第三层减反射层由 TiO₂ 膜或者 Al₂O₃ 膜中任何一种组成,厚度均为 20 ~ 60nm。

2. 根据权利要求 1 所述的一种高温太阳能选择性吸收涂层,其特征在于,所述吸收层的第一亚层 TiAl 的体积百分比比第二亚层 TiAl 的体积百分比大 10%。

3. 根据权利要求 1 所述的一种高温太阳能选择性吸收涂层,其特征在于,所述吸收层的第一亚层 TiAl 的体积百分比为 20 ~ 40%。

4. 根据权利要求 1 所述的一种高温太阳能选择性吸收涂层,其特征在于,所述吸收层的第二亚层 TiAl 的体积百分比为 10 ~ 30%。

5. 根据权利要求 1 所述的一种高温太阳能选择性吸收涂层,其特征在于,所述的 TiAlCN+TiAl 膜是通过如下方法制备得到:

采用金属 Ti 靶和 Al 靶中频磁控溅射方法,反应气体为 N₂ 和 C₂H₂,首先,将真空室预抽本底真空至 $4 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ Pa,然后通入 Ar、N₂ 和 C₂H₂ 的混合气,Ar 的流量为 100 ~ 140sccm, N₂ 的流量为 30 ~ 60sccm, C₂H₂ 的流量为 5 ~ 8sccm,调节溅射气压为 $3 \times 10^{-1} \sim 4 \times 10^{-1}$ Pa,分别开启 Ti 和 Al 靶电源,溅射时,调整 Ti 靶溅射电压为 380 ~ 450V,溅射电流为 8 ~ 10A,Al 靶溅射电压为 380 ~ 450V,溅射电流为 8 ~ 10A,制备第一亚层 TiAlCN+TiAl 膜;增加 N₂ 的流量,制备第二亚层 TiAlCN+TiAl 膜。

6. 一种高温太阳能选择性吸收涂层的制备方法,其特征在于,包括以下几个步骤:

步骤一:在基体上制备第一层红外发射层;

采用纯金属靶中频磁控溅射方法制备在基体表面,纯金属靶为 Ti 靶或 Al 靶,以 Ar 气作为溅射气体制备 Ti 膜、Al 膜或者 TiAl 合金膜,红外发射层厚度在 50 ~ 250nm;

步骤二:在第一层涂层上制备第二层吸收层;

采用金属 Ti 靶和 Al 靶中频磁控溅射方法,通入 Ar、N₂ 和 C₂H₂ 的混合气体,Ar 的流量为 100 ~ 140sccm, N₂ 的流量为 30 ~ 60sccm, C₂H₂ 的流量为 5 ~ 8sccm,在红外反射层上制备第一亚层 TiAlCN+TiAl 膜,厚度为 50 ~ 100nm;

增加 N₂ 的流量为 40 ~ 70sccm,继续制备第二亚层 TiAlCN+TiAl 膜,厚度为 50 ~ 100nm;

步骤三:在第二层上制备第三层减反射层;

第三层减反射层由 TiO₂ 或者 Al₂O₃ 膜构成;

当由 TiO₂ 膜构成时:采用 Ti 靶中频溅射方法,以 Ar 气作为溅射气体,通入 O₂ 作为反应气体制备,调节 Ar 与 O₂ 流量比为 1.5 : 1 ~ 2 : 1,制备厚度为 20 ~ 60nm 的 TiO₂ 膜;

当由 Al₂O₃ 膜构成时:采用 Al 靶中频磁控溅射方法,通入惰性气体 Ar 作为溅射气体,制备厚度为 20 ~ 60nm 的 Al₂O₃ 膜。

一种高温太阳能选择性吸收涂层及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及太阳能利用技术领域,具体涉及一种高温太阳能选择性吸收涂层及其制备方法。

背景技术

[0002] 太阳光谱选择性吸收涂层在可见-近红外波段具有高吸收率,在红外波段具有低发射率的功能薄膜,是用于太阳能集热器,提高光热转换效率的关键。随着太阳能热利用需求和技术的不断发展,太阳能集热管的应用范围从低温应用($\leq 100^{\circ}\text{C}$)向中温应用($100^{\circ}\text{C}-350^{\circ}\text{C}$)和高温应用($350^{\circ}\text{C}-500^{\circ}\text{C}$)发展,以不断满足海水淡化、太阳能发电等中高温应用领域的使用要求。对于集热管使用的选择性吸收涂层也要具备高温热稳定性,适应中高温环境的服役条件。

[0003] 对于太阳能选择性吸收涂层目前已研究和广泛使用了黑铬、阳极氧化着色 Ni-Al₂O₃ 以及具有成分渐变特征的 SS-C/SS(不锈钢)和 Al-N/Al 等膜系,应用于温度在 200°C 以内的平板型集热装置的集热管表面。但在中高温条件下,由于其红外发射率随温度上升明显升高,导致集热器热损失明显上升,热效率显著下降。

[0004] 为了提高中高温服役条件下选择性吸收涂层的热稳定性,Mo-Al₂O₃/Cu、SS-AlN/SS 等材料体系得到了研究和发展,采用了双靶或多靶金属陶瓷共溅射技术,其中 Mo-Al₂O₃/Cu 体系的特点是 Mo-Al₂O₃ 吸收层具有成分渐变的多亚层结构,Al₂O₃ 层采用射频溅射方法,SS-AlN/SS 体系的特点是吸收层采用了干涉膜结构,使热稳定性提高。上述涂层在使用温度 $350^{\circ}\text{C}-500^{\circ}\text{C}$ 范围内的聚焦型中高温集热管表面获得了应用。但是双靶或多靶共溅射、射频溅射等工艺沉积速率低,生产周期长,工艺复杂,成本高。

[0005] 对于太阳能的中高温利用,需要一种吸收率高、发射率低、热稳定性好,而且工艺简便的选择性吸收涂层及制备技术。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种高温太阳能选择性吸收涂层及其制备方法,适用于高温($300^{\circ}\text{C}-500^{\circ}\text{C}$)工作温度集热管,涂层吸收率高、发射率低、热稳定性好,制备工艺简便,操作方便,生产周期短,溅射工况稳定。

[0007] 一种高温太阳能选择性吸收涂层,包括三层膜,从底层到表面依次为红外反射层、吸收层和减反射层;

[0008] 第一层红外反射层由 Ti 膜、Al 膜或者 TiAl 合金膜之中的任何一种组成,厚度在 $50 \sim 250\text{nm}$;第二层吸收层包括两个亚层结构,两个亚层均为 TiAlCN+TiAl 膜,第一亚层和第二亚层的厚度均为 $50 \sim 100\text{nm}$,第一亚层 TiAl 的体积百分比大于第二亚层 TiAl 的体积百分比;第三层减反射层由 TiO₂ 膜或者 Al₂O₃ 膜中任何一种组成,厚度均为 $20 \sim 60\text{nm}$ 。

[0009] 一种高温太阳能选择性吸收涂层的制备方法,包括以下几个步骤:

[0010] 步骤一:在基体上制备第一层红外发射层;

[0011] 采用纯金属靶中频磁控溅射方法制备在基体表面,纯金属靶为 Ti 靶或 Al 靶,以 Ar 气作为溅射气体制备 Ti 膜、Al 膜或者 TiAl 合金膜,红外发射层厚度在 50 ~ 250nm ;

[0012] 步骤二:在第一层涂层上制备第二层吸收层;

[0013] 采用金属 Ti 靶和 Al 靶中频磁控溅射方法,通入 Ar、N₂ 和 C₂H₂ 的混合气体,Ar 的流量为 100 ~ 140sccm,N₂ 的流量为 30 ~ 60sccm,C₂H₂ 的流量为 5 ~ 8sccm,在红外反射层上制备第一亚层 TiAlCN+TiAl 膜,厚度为 50 ~ 100nm ;

[0014] 增加 N₂ 的流量为 40 ~ 70sccm,继续制备第二亚层 TiAlCN+TiAl 膜,厚度为 50 ~ 100nm ;

[0015] 步骤三:在第二层上制备第三层减反射层;

[0016] 第三层减反射层由 TiO₂ 或者 Al₂O₃ 膜构成;

[0017] 当由 TiO₂ 膜构成时:采用 Ti 靶中频溅射方法,以 Ar 气作为溅射气体,通入 O₂ 作为反应气体,调节 Ar 与 O₂ 流量比为 1.5 : 1 ~ 2 : 1,制备厚度为 20 ~ 60nm 的 TiO₂ 膜;

[0018] 当由 Al₂O₃ 膜构成时:采用 Al 靶中频磁控溅射方法,通入惰性气体 Ar 作为溅射气体,制备厚度为 20 ~ 60nm 的 Al₂O₃ 膜。

[0019] 本发明的优点在于:

[0020] 本发明所提供的选择性吸收涂层由金属红外反射层、TiAlCN+TiAl 以及 TiO₂ 的混合物组成的双干涉吸收层和陶瓷减反射层组成,具有可见 - 红外光谱高吸收率,红外光谱低发射率的特点,并且由于采用高熔点的金属 Ti 以及 Ti\Al 的氮碳化物,具有良好的中高温热稳定性。该涂层制备工艺简便、操作方便、易于控制、缩短生产周期,与选择性吸收涂层由 Nb 红外反射层、Nb 与 Al₂O₃ 的混合物组成的双干涉吸收层和 Al₂O₃ 减反射层相比较,本涂层选择的原材料 Ti\Al 是常规材料,应用范围比较广,成型性能好,可以加工成柱状靶材,显著提高靶材利用率,同时价格也比较低廉,可以进一步降低工作成本。适用于中高温工作温度的太阳能集热管。

附图说明

[0021] 图 1 为选择性吸收涂层剖面示意图。

[0022] 图中:

具体实施方式

[0023] 下面将结合附图和实施例对本发明作进一步的详细说明。

[0024] 本发明是一种太阳选择性吸收涂层,结合剖面如图 1 所示,涂层包括三层膜,从底层到表面依次为红外反射层、吸收层和减反射层;

[0025] 第一层红外反射层由 Ti 膜、Al 膜或者 TiAl 合金膜之中的任何一种组成,厚度在 50 ~ 250nm ;第二层吸收层包括两个亚层结构,两个亚层均为 TiAlCN+TiAl 膜,第一亚层和第二亚层的厚度均为 50 ~ 100nm,第一亚层 TiAl 的体积百分比比第二亚层 TiAl 的体积百分比大 10%,第一亚层 TiAl 的体积百分比为 20 ~ 40%,第二亚层 TiAl 的体积百分比为 10 ~ 30%;第三层减反射层为 TiO₂ 膜或者 Al₂O₃ 膜,任选其一厚度均为 20 ~ 60nm。

[0026] 一种太阳选择性吸收涂层的制备方法,包括以下几个步骤:

[0027] 步骤一：在基体上制备第一层红外发射层；

[0028] 采用纯金属靶中频磁控溅射方法，纯金属靶为 Ti 靶或 Al 靶，以 Ar 气作为溅射气体，基体采用高速钢。溅射前将真空室预抽本底真空至 $4 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ Pa，通入惰性气体 Ar 作为溅射气氛，调整溅射距离为 130 ~ 150mm，调节溅射气压为 $3 \times 10^{-1} \sim 4 \times 10^{-1}$ Pa。开启纯金属靶的溅射靶电源，调整溅射电压为 380 ~ 450V，溅射电流为 8 ~ 10A，利用中频溅射方式制备，涂层厚度在 50 ~ 250nm，该层对红外波段光谱具有高反射特性，发射率低；

[0029] 步骤二：在第一层涂层上制备第二层吸收层；

[0030] 采用金属 Ti 靶和 Al 靶中频磁控溅射方法，反应气体为 N_2 和 C_2H_2 ，首先，将真空室预抽本底真空至 $4 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ Pa，同时然后通入 Ar、 N_2 和 C_2H_2 的混合气，Ar 的流量为 100 ~ 140sccm， N_2 的流量为 30 ~ 60sccm， C_2H_2 的流量为 5 ~ 8sccm，调节溅射气压为 $3 \times 10^{-1} \sim 4 \times 10^{-1}$ Pa，分别开启 Ti 和 Al 靶电源，溅射时，调整 Ti 靶溅射电压为 380 ~ 450V，溅射电流为 8 ~ 10A，Al 靶溅射电压为 380 ~ 450V，溅射电流为 8 ~ 10A，在红外反射层上制备第一亚层 TiAlCN+TiAl 膜，厚度为 50 ~ 100nm；

[0031] 增加 N_2 的流量为 40 ~ 70sccm，继续制备第二亚层 TiAlCN+TiAl 膜，厚度为 50 ~ 100nm；第一亚层和第二亚层除自身对太阳光谱具备固有吸收特性外，还形成干涉吸收效应，加强了涂层的光吸收作用；

[0032] 步骤三：在第二层上制备第三层减反射层；

[0033] 第三层减反射层由 TiO_2 或者 Al_2O_3 膜构成；

[0034] 当由 TiO_2 膜构成时：采用 Ti 靶，溅射前将真空室预抽本底真空至 $4 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ Pa，以 Ar 气作为溅射气体，通入 O_2 作为反应气体，调节 Ar 与 O_2 流量比为 1.5 : 1 ~ 2 : 1，调整溅射距离为 130 ~ 150mm，调节溅射气压为 $3 \times 10^{-1} \sim 4 \times 10^{-1}$ Pa，溅射时，调整溅射电压为 380 ~ 450V，溅射电流为 8 ~ 10A，利用中频磁控溅射方式制备厚度为 20 ~ 60nm 的 TiO_2 膜即为减反射层。

[0035] 当由 Al_2O_3 膜构成时：采用 Al 靶，溅射前将真空室预抽本底真空至 $4 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ Pa，通入惰性气体 Ar 作为溅射气体，调节溅射气压为 $3 \times 10^{-1} \sim 4 \times 10^{-1}$ Pa。溅射时，调整溅射电压为 380 ~ 450V，溅射电流为 8 ~ 10A，利用中频磁控溅射方式制备厚度为 20 ~ 60nm 的 Al_2O_3 膜即减反射层。

[0036] 减反射层具有增透、耐磨、抗氧化的作用。

[0037] 实施例：

[0038] 制备一种太阳能选择性吸收涂层，包括三个涂层即第一层红外反射层、第二层吸收层、第三层减反射层，第一层厚度为 100 ~ 250nm，第二层总厚度为 110 ~ 150nm，其中第一亚层厚度为 60 ~ 80nm，第二亚层厚度为 50 ~ 70nm，第三层厚度为 30 ~ 50nm。制备步骤如下：

[0039] 步骤一：在基体上制备第一层红外发射层；

[0040] 选用纯度 99.99% 的 Ti 靶和纯度为 99.99% 的 Al 靶，基材使用高速钢。溅射前将真空室预抽本底真空至 $4.5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ Pa，通入惰性气体 Ar 作为溅射气氛，调整溅射距离为 140 ~ 150mm，调节溅射气压为 $3.5 \times 10^{-1} \sim 4 \times 10^{-1}$ Pa。开启 Ti 靶和 Al 靶，调整溅射电压为 400 ~ 420V，溅射电流为 8 ~ 8.5A，利用中频溅射方式制备 100 ~ 250nm 厚的 TiAl 膜；

[0041] 步骤二：在第一层涂层上制备第二层吸收层；

[0042] 采用金属 Ti 靶和 Al 靶中频磁控溅射方法，同时通入 Ar、N₂ 和 C₂H₂ 的混合气，Ar 的流量为 110 ~ 140sccm，N₂ 的流量为 40 ~ 60sccm，C₂H₂ 的流量为 6 ~ 8sccm，调节溅射气压为 0.41 ~ 0.42Pa，分别开启 Ti 和 Al 靶电源，调整 Ti 靶溅射电压为 410 ~ 420V，溅射电流为 8 ~ 8.5A，Al 靶溅射电压为 400 ~ 410V，溅射电流为 8 ~ 8.3A，在 AlTi 膜上制备 60 ~ 80nm 厚的第一亚层 TiAlCN+TiAl 膜；

[0043] 调节 N₂ 的流量为 50 ~ 70sccm，继续制备厚度为 50 ~ 70nm 的第二亚层 TiAlCN+TiAl 薄膜；

[0044] 步骤三：在第二层上制备第三层减反射层；

[0045] 选用纯度 99.99% 的 Ti 靶，溅射前将真空室预抽本底真空至 $4.5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ Pa，同时通入 Ar、O₂ 混合气，调节 Ar 与 O₂ 流量比为 2 : 1 ~ 3 : 1，调整溅射距离为 145 ~ 150mm，调节溅射气压为 0.41 ~ 0.42Pa，溅射时，调整溅射电流为 8 ~ 8.3A，溅射电压为 400 ~ 420V，利用中频磁控溅射方式制备 30 ~ 50nm 厚 TiO₂ 膜。

[0046] 本实施例制备的太阳能选择性吸收涂层的性能如下：在大气质量因子 AM1.5 条件下，涂层吸收率为 94.5%，法向发射率为 0.08。进行真空退火处理，在 2×10^{-2} Pa 真空度下，经 350℃ 真空退火 1 小时后，涂层吸收率为 94%，法向发射率为 0.08，在 2×10^{-2} Pa 真空度下，经 500℃ 真空退火 1 小时后，涂层吸收率为 93%，法向发射率为 0.08。

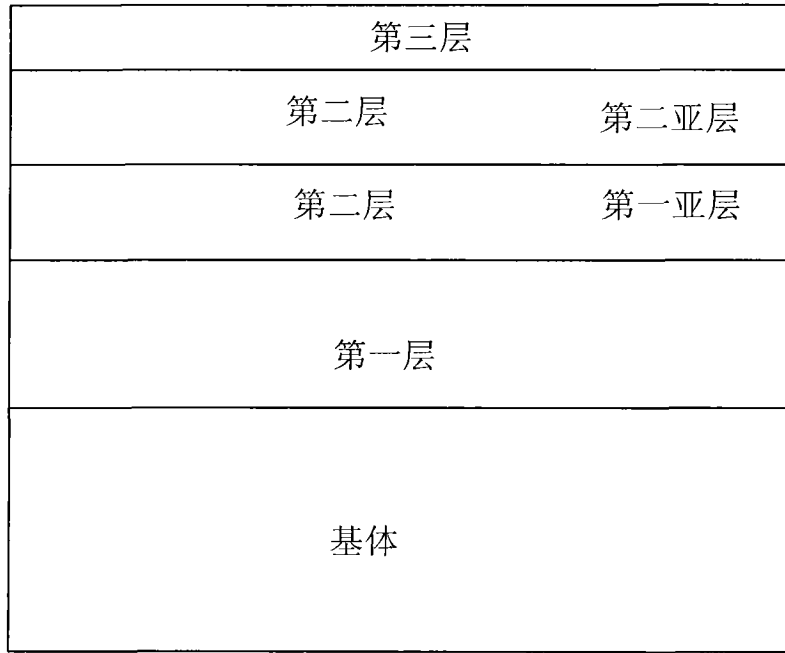


图 1