

Ti掺杂非晶碳复合光热转换薄膜的制备及性能研究

令晓明^{1,2}, 陈欣仪², 王伟奇^{1,2}, 王曼²

(1. 兰州交通大学 国家绿色镀膜技术与装备工程技术研究中心, 兰州 730070;

2. 兰州交通大学 光电技术与智能控制教育部重点实验室, 兰州 730070)

摘要: 光热转换薄膜是太阳能光热利用的核心部件, 直接影响光热转换效率。采用反应磁控溅射技术, 使用Ti靶和石墨靶制备了Ti/a-C:H/Ti(H)/a-C:H/Ti(L)/a-C:H复合光热转换薄膜, 研究讨论了薄膜的形貌特征和结构组成, 并对其光吸收特性进行了分析。结果显示: 复合薄膜具有显著的光谱选择性特性, 其中Ti和C以TiC形式存在于吸收层中; 薄膜较高的表面粗糙度有助于增强光的吸收能力; 复合薄膜的吸收率为0.91, 发射率为0.13, 具有优异的光学性能。

关键词: 光热转换薄膜; 反应磁控溅射; 非晶碳薄膜; 光学性能

中图分类号: TB79; O484.4⁺1

文献标志码: A

文章编号: 1006-7086(2024)06-0629-05

DOI: 10.12446/j.issn.1006-7086.2024.06.005

Preparation and Performance Study of Ti-doped Amorphous Carbon Composite Photothermal Conversion Films

LING Xiaoming^{1,2}, CHEN Xinyi², WANG Weiqi^{1,2}, WANG Man²

(1. National Engineering Research Center for Technology and Equipment of Environmental Deposition, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. Key Laboratory of Opto-electronic Technology and Intelligent Control of Ministry of Education, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: The photothermal conversion film is the core component of solar photothermal utilization and directly affects the conversion efficiency of the entire system. A Ti/a-C:H/Ti(H)/a-C:H/Ti(L)/a-C:H composite photothermal conversion film was prepared by reactive magnetron sputtering using Ti and graphite targets. The morphology characteristics and structural composition of the film were studied and discussed, and its optical absorption properties were analyzed. The results show that the composite film has significant spectral selectivity, with Ti and C existing in the absorption layer in the form of TiC. Meanwhile, the high surface roughness of the film helps enhance its light absorption ability, with an absorption rate of 0.91 and an emissivity of 0.13, demonstrating excellent optical performance.

Key words: photothermal conversion film; reactive magnetron sputtering; carbon a-C:H films; optical properties

0 引言

太阳能作为一种清洁可再生的能源, 为全球能源结构的绿色转型提供了关键支撑。随着科技的进步和国际合作的深化, 太阳能在未来能源战略中

占据着日益重要的地位, 推动着全球低碳经济和生态文明建设的进程^[1-3]。太阳能的主要转换方式包括光热转换、光电转换和光化学转换^[4]。其中, 光热转换薄膜是光热转换的关键部件, 能够在可见光和近红外光范围内高效吸收光能并将其转化为热

收稿日期: 2024-05-06

基金项目: 甘肃省自然科学基金(22JR5RA332)

作者简介: 令晓明, 博士, 教授, 主要从事表明工程技术研究。E-mail: lingxm24@mail.lzjtu.cn

引文信息: 令晓明, 陈欣仪, 王伟奇, 等. Ti掺杂非晶碳复合光热转换薄膜的制备及性能研究[J]. 真空与低温, 2024, 30(6): 629-633.

LING X M, CHEN X Y, WANG W Q, et al. Preparation and performance study of Ti-doped amorphous carbon composite photothermal conversion films[J]. Vacuum and Cryogenics, 2024, 30(6): 629-633.

能, 广泛应用于太阳能集热、光热治疗以及节能建筑^[5]。

金属掺杂非晶碳薄膜(Mc/a-C:H)是一种通过非晶碳基质中引入金属原子来改善其性能的先进材料^[6]。这种薄膜结合了非晶碳的高硬度和低摩擦特性以及金属的高导电性和热导率, 从而在耐磨性、抗氧化性和光电性能等方面表现出优异的综合性能。目前在金属掺杂非晶碳薄膜的制备及应用方面取得的研究成果主要集中于润滑防护和生物材料等领域^[7-8], 作为光热转换薄膜的研究有待进一步探索和开发^[9]。研究表明, 通过掺杂不同的金属元素, 可以改变薄膜的光学带隙, 使薄膜吸收更多的可见光^[10], 金属掺杂使得非晶碳薄膜在光电和光学领域表现出更加多样化和高效的功能。Hans 等^[11]通过反应磁控溅射在铜基底上沉积了 Cu/HfC/HfO₂ 薄膜, 该薄膜具有 0.925 的吸收率和 0.03 的热发射率。本文采用反应磁控溅射技术, 利用 Ti 靶和石墨靶制备四层结构的 Ti/a-C:H/Ti(H)/a-C:H/Ti(L)/a-C:H 复合薄膜, 讨论分析薄膜的形貌特征和结构组成, 研究其光热转换性能, 探讨金属掺杂非晶碳薄膜在太阳能光热领域的应用潜力, 为进一步发展和应用光热转换技术提供新的思路和技术支持。

1 实验和表征

1.1 薄膜制备方法

将基底(铝片和硅片)在无水乙醇(纯度为 99.5%)中超声清洗 20 min 后, 用 N₂ 吹干。用图 1 所示的反应磁控溅射系统制备薄膜, 基底与溅射靶

的距离为 10 cm。将 Ti 靶置于中频溅射靶位, 石墨靶置于直流溅射靶位, 镀膜前将靶材预溅射 15 min, 以清除其表面的碳化物和氧化物, 提高沉积薄膜的纯度。当真空室内压力降到 6×10^{-3} Pa 时, 打开溅射挡板, 通入 Ar 和 C₂H₂ 气体进行溅射沉积。实验中通过改变反应气体 C₂H₂ 的流量来调节复合薄膜的成分。首先通入 Ar 溅射 Ti 靶沉积纯金属 Ti 层, 随后通入 Ar 和 C₂H₂ 溅射 Ti 靶沉积双层吸收层, 最后通入 Ar 和 C₂H₂ 溅射石墨靶沉积减反射层。当沉积纯金属 Ti 层时, 靶面辉光放电的颜色为蓝色, 随着反应气体 C₂H₂ 流量的增加, 靶面的辉光颜色逐渐由蓝色变为白色, 颜色的变化对应 Ti 和 C₂H₂ 溅射反应的程度, 沉积参数如表 1 所列。为了提高薄膜的均匀性, 设定基片所在转架以 10 r/min 的速度绕中心轴转动。

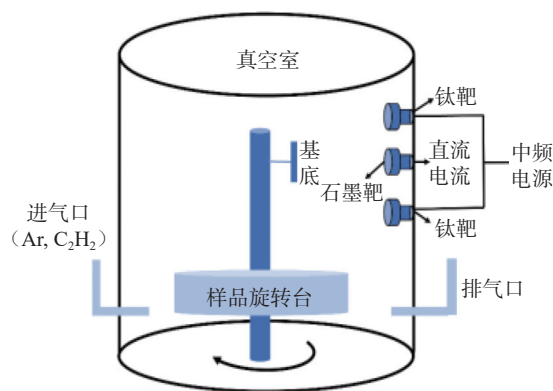


图 1 反应磁控溅射系统示意图
Fig. 1 Schematic diagram of the reaction magnetron sputtering system

表 1 薄膜各层制备参数

Tab. 1 Preparation parameters of each layer of the film

各层名称	电源	靶材	成分	靶功率/W	气体流量/(cm ³ /min)	沉积气压/Pa
金属红外反射层	MF	Ti	Ti	900	Ar: 300	0.74
高金属含量吸收层	MF	Ti	a-C:H/Ti	700	Ar/C ₂ H ₂ : 300/50	0.81
低金属含量吸收层	MF	Ti	a-C:H/Ti	500	Ar/C ₂ H ₂ : 300/90	0.87
减反射层	DC	C	a-C:H	300	Ar/C ₂ H ₂ : 300/200	0.96

1.2 薄膜的表征

使用 X 射线衍射仪 (XRD, BRUKER D8 ADYANCE, Germany) 测定薄膜的物相结构组成。使用场发射扫描电镜 (FESEM, HITACHI SU5000+, Japan) 观察表面和断面的微观形貌。利用拉曼光谱仪 (Raman, Thermo Dxr 2Xi, US) 测试薄膜的拉曼

峰。使用配有 150 mm 积分球的紫外-可见光-近红外分光光度计 (UV-VIS/NIR, Perkin Elmer LAMBDA 1050+, US) 采集薄膜在 0.3~2.5 μm 波段的反射光谱, 利用式 (1) 计算薄膜的吸收率^[12]。利用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, Perkin Elmer Spectrum3, US) 测试薄膜在 2.5~25 μm 波长范围的热发射率。

$$\alpha_s(\theta, \lambda) = \frac{\int_{0.3}^{2.5} [1 - R(\theta, \lambda)] I_s(\lambda) d\lambda}{\int_{0.3}^{2.5} I_s(\lambda) d\lambda} \quad (1)$$

式中: λ 为太阳辐射的波长, μm ; θ 为太阳光入射角, $^\circ$; $R(\theta, \lambda)$ 为薄膜反射率随波长变化曲线; I_s 为薄膜表面太阳辐射光谱随波长的分布函数。

2 结果与讨论

2.1 光学性能分析

图 2(a) 为 Ti/a-C:H/Ti(H)/a-C:H/Ti(L)/a-C:H 复合薄膜的结构示意图。该薄膜从下到上四层分别是: 金属红外反射层(Ti)、高金属体积分数吸收层(a-C:H/Ti)、低金属体积分数吸收层(a-C:H/Ti)和减反射层(a-C:H)。光热转换薄膜的吸收性能由薄膜材料的本征吸收和层间干涉吸收共同决定, 热发射率则受各单层厚度以及表面粗糙度等参数

的影响^[13]。

图 2(b) 为薄膜的光学照片, 薄膜整体呈深蓝色。为表示薄膜的色度, 将其在可见光波长范围(380~780 nm)的反射光谱数据输入到色度计算软件中进行分析, 计算出的三刺激值 X 、 Y 和 Z 值分别为 66.88、66.87 和 231.43, 坐标 x 和 y 值分别为 0.182 1 和 0.187 1, 并作图 2(c), 即薄膜的 CIE-1931 色度图, 图中白色箭头所指的颜色为薄膜对应的颜色坐标。一般要求光热转换薄膜在 0.3~2.5 μm 区域波段具有低的反射率。图 2(d) 为所制备的薄膜的反射光谱图, 从图中可以看出, 薄膜在 626 nm 波长处的反射率降至最低, 几乎为零, 表明薄膜具有显著的光谱选择性特征, 而在 1 000 nm 处, 其反射率急剧上升。进一步计算表明, 所制备薄膜的吸收率为 0.91, 发射率为 0.13。

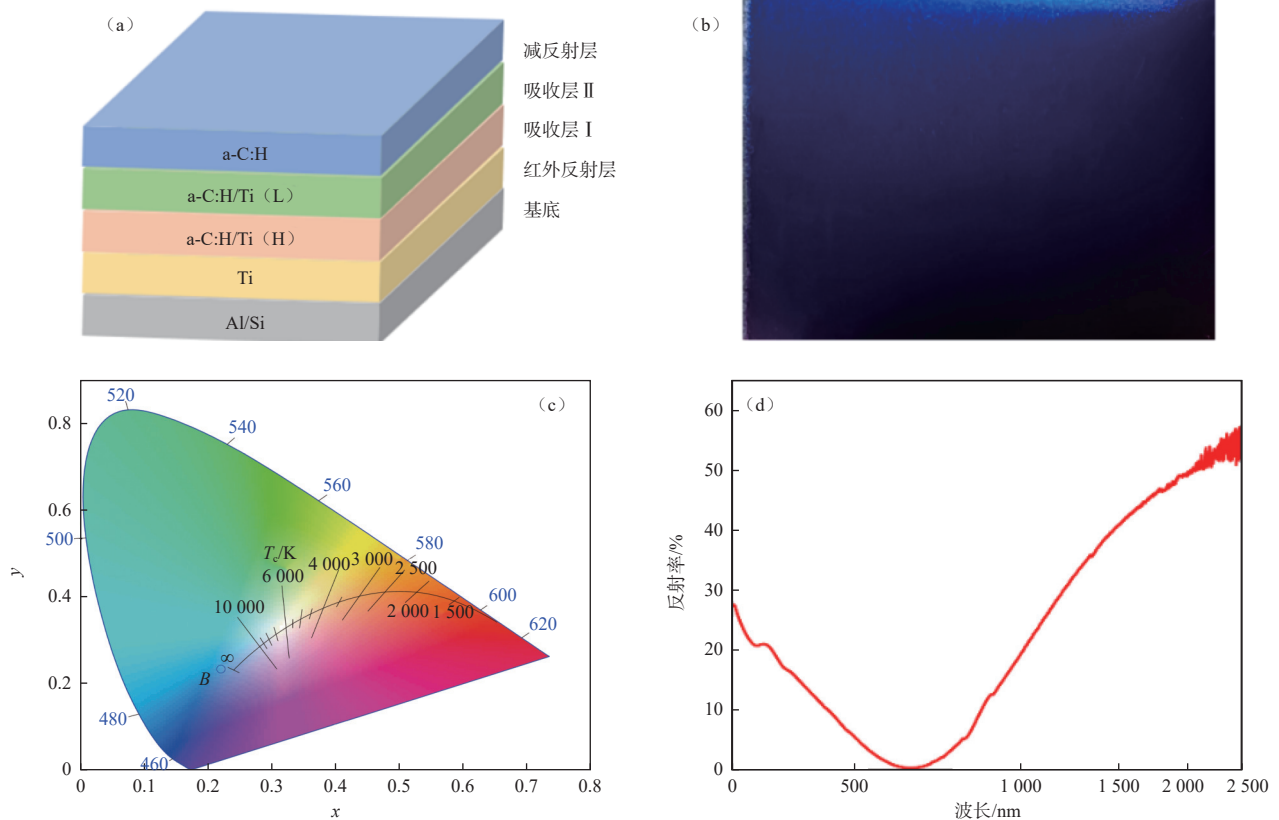


图 2 薄膜的结构示意图、光学照片、色度图和反射光谱图

Fig. 2 Schematic of structure, optical photograph, chromaticity diagram and reflectance spectra of the film

2.2 表面和断面形貌分析

利用场发射扫描电镜对 Ti/a-C:H/Ti(H)/a-C:H/Ti(L)/a-C:H 复合薄膜进行了表面和断面形貌分析, 结果如图 3(a) 和图 3(b) 所示。图 3(a) 表明制备的复合薄膜表面致密清晰, 无明显孔洞缺陷形成。这

种较高的表面粗糙度有助于光学干涉效应的产生, 提升了光吸收能力。图 3(b) 是薄膜的断面形貌, 从中可以明显看出金属红外反射层、双层吸收层和减反射层之间存在清晰的界面, 金属 Ti 层呈现出柱状晶结构^[14], 各膜层之间的界限清晰。高金属

体积分数层和低金属体积分数层分界不太明显,可能是因为两层的组分相同所致。薄膜的总厚度约为 345 nm。图 3(c)(d)为薄膜中 Ti 元素和 C 元素的分布图像,两种元素在薄膜中分布均匀。

2.3 结构分析

图 4(a)是 Ti/a-C:H/Ti(H)/a-C:H/Ti(L)/a-C:H 复合薄膜的 XRD 分析结果: TiC 的 (111)、(200)和 (220)晶面分别对应 2θ 为 36.5° 、 41.8° 和 60.4° 处的衍射峰^[15-16]。此外,没有出现其他衍射峰,表明薄膜整体呈现非晶态结构。图 4(b)为复合薄膜的 Raman 谱图,位于 631 cm^{-1} 处的峰是 TiC 的 Raman 特征峰^[17], 1365 和 1525 cm^{-1} 处的峰是无定形碳的特征峰,分别对应 $\text{sp}^2\text{ C}$ 的 D 峰和 $\text{sp}^3\text{ C}$ 的 G 峰^[18]。经过高斯拟合分析, Raman 光谱的 D 峰与 G 峰强度比(I_D/I_G)为 0.51,表明薄膜中 sp^2 碳含量较高,缺陷较少,结构趋于有序。

陷较少,结构趋于有序。

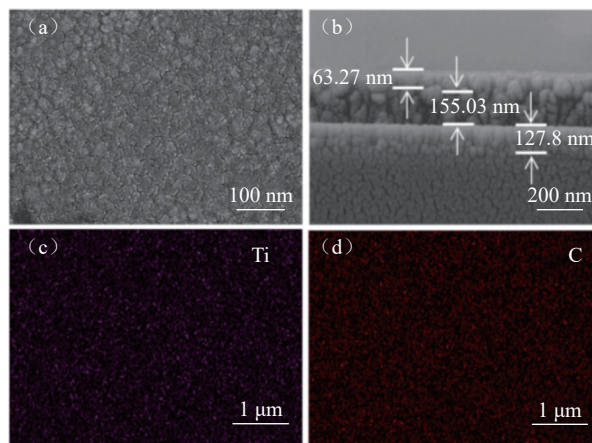


图 3 薄膜的形貌和元素 EDS 面扫图像

Fig. 3 Morphology images of the film and EDS surface scan images of elements

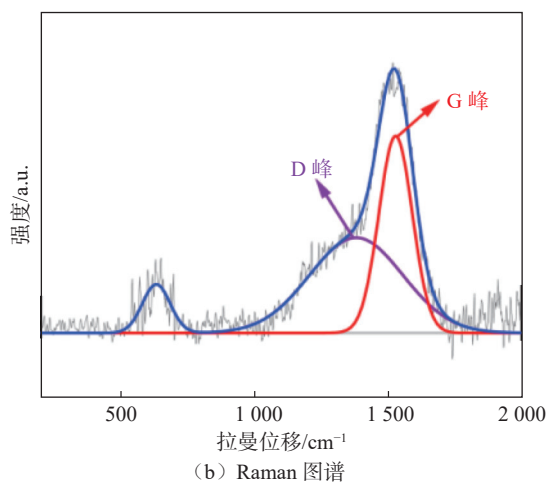
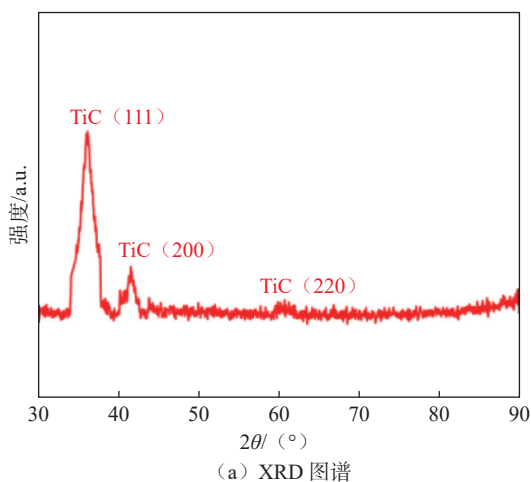


图 4 薄膜的 XRD 图谱和 Raman 图谱

Fig. 4 XRD pattern and Raman pattern of the film

3 结论

本文通过反应磁控溅射技术,利用 Ti 靶和石墨靶成功制备 Ti/a-C:H/Ti(H)/a-C:H/Ti(L)/a-C:H 复合光热转换薄膜,该薄膜表现出良好的光学性质,吸收率为 0.91,发射率为 0.13。形貌特征和结构组成分析表明, Ti 和 C 以 TiC 形式存在于吸收层中,且薄膜较高的表面粗糙度有助于增强光的吸收能力。本研究中的薄膜制备工艺简单、成本效益高,结构易于扩展至其他吸收材料,适合大面积工业化生产,为光热转换的应用提供了一种高效且经济的解决方案。

参考文献:

[1] ORTIZ C, ROMANO M C, VALVERDE J M, et al. Process

integration of calcium-looping thermochemical energy storage system in concentrating solar power plants[J]. *Energy*, 2018, 155: 535–551.

[2] SHAHRI O A, ISMAIL F B, HANNAN M A, et al. Solar photovoltaic energy optimization methods, challenges and issues: A comprehensive review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 284: 1254645.

[3] 陈宇飞, 兰亚鹏, 古龙, 等. 太阳能选择性吸收涂层的研究进展与应用前景[J]. *热加工工艺*, 2022, 51(4): 8–14.

[4] 令晓明, 王瑞, 王伟奇, 等. W-W_xN 基光热转换薄膜中 WO_x 减反射层的制备及性能研究[J]. *真空与低温*, 2022, 28(5): 537–541.

[5] WANG J, WU Z, LIU Y, et al. An ultra-high temperature sta-

- ble solar absorber using the ZrC-based cermet[J]. *Frontiers in Energy Research*, 2021, 9: 787237.
- [6] KUMAR, P. BASAVARAJU R, BARSHILIA, et al. On the origin of spectrally selective high solar absorptance of TiB_2 -based tandem absorber with double layer antireflection coatings[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 220: 110839.
- [7] SIBIN K P, KANT K, PITCHUMANI R. High-temperature air stability of electrodeposited copper cobalt oxide and copper manganese oxide absorber coatings for concentrating solar power[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(17): 8759–8774.
- [8] 康亚斌, 袁小朋, 王晓波, 等. 分层化金属陶瓷光热转换涂层的微结构构筑与热稳定性 [J]. *物理学报*, 2023, 72(5): 306–318.
- [9] 王晓波, 李克伟, 高丽娟, 等. 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 [J]. *物理学报*, 2021, 70(2): 385–394.
- [10] YETIM Y, KOVACI H, KASAPOGLU E, et al. Influences of Ti, Al and V metal doping on the structural, mechanical and tribological properties of DLC films[J]. *Diamond and Related Materials*, 2021, 120: 108639.
- [11] HANS K, LATHA S, BERA P, et al. Hafnium carbide based solar absorber coatings with high spectral selectivity[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 185: 1–7.
- [12] 王龙飞, 安丽琼, 孙凯, 等. 碳化物超高温陶瓷太阳能选择性吸收涂层的研究进展 [J]. *材料导报*, 2021, 35(23): 23033–23039.
- [13] 杨子键, 刘静, 汪洪, 等. 中高温太阳光谱选择性吸收涂层金属钨红外反射层的性能研究 [J]. *太阳能学报*, 2021, 42(12): 48–53.
- [14] CHAUVIN A, SAVORIANAKIS G, HORAK L, et al. Photothermal properties of aluminum oxide/Ag nanoparticles cermet-based coating synthesized by reactive magnetron co-sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2023, 466: 129595.
- [15] WANG Q, ZHOU F, ZHOU Z, et al. Influence of Ti content on the structure and tribological properties of Ti-DLC coatings in water lubrication[J]. *Diamond and Related Materials*, 2012, 25: 163–175.
- [16] BANU N D, BANU I, KATSIOTIS M S, et al. Identification of selective oxidation of TiC/SiC composite with X-ray diffraction and Raman spectroscopy[J]. *Chemical Papers*, 2016, 70(11): 1503–1511.
- [17] NADZARI K A, OMAR M F, RUDIN N S M, et al. Structural analysis of DLC thin film using X-ray reflectivity and raman spectroscopy techniques[J]. *Key Engineering Materials*, 2022, 908: 543–548.
- [18] DING D, ZENG Q, HE F, et al. The effect of thermal oxidation on the photothermal conversion property of tantalum coatings[J]. *Materials*, 2021, 14(14): 4031.
- (责任编辑: 郭 云)