

Available online at www.sciencedirect.com**SciVerse ScienceDirect**

Procedia Engineering 27 (2012) 6 – 11

**Procedia
Engineering**www.elsevier.com/locate/procedia

2011 Chinese Materials Conference

Optimization design of $Ti_{0.5}Al_{0.5}N/Ti_{0.25}Al_{0.75}N/AlN$ solar selective coating

Miao Du^{*}, Lei Hao, Xiaopeng Liu, Jing Mi, Lijun Jiang, Shumao Wang*Department of Energy Material & Technology, General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China*

Abstract

A new solar selective coating was designed in our paper. $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ and $Ti_{0.25}Al_{0.75}N$ coatings were chosen as absorber layers, and AlN coating was chosen as anti-reflection layer. The optical constants of these coatings were studied by spectroscopic ellipsometric. The $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ coating exhibits metallic character. But, the $Ti_{0.25}Al_{0.75}N$ coating exhibits semiconducting property. The AlN coating is expected as a dielectric layer. The solar selective coating was optimized by using a computer program named TFCalc and verified by experimental results. The absorbance and emittance of the optimized solar selective coating were 0.945 and 0.04 (82°C), respectively.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society. Open access under [CC BY-NC-ND license](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/).

Keywords: Solar selective coating; Titanium aluminum nitride; Optical properties; Optimization design

$Ti_{0.5}Al_{0.5}N/Ti_{0.25}Al_{0.75}N/AlN$ 光谱涂层的优化设计

杜淼^{*}, 郝雷, 刘晓鹏, 米菁, 蒋利军, 王树茂*北京有色金属研究总院能源材料与技术研究所, 北京, 100088*

摘要

本文设计了一种新型的光谱涂层, 其中 $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ 和 $Ti_{0.25}Al_{0.75}N$ 作为吸收层, AlN 作为减反射层。采用光谱椭偏仪拟合了各层的折射率和消光系数; $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ 和 AlN 涂层的光学常数分别表现出类金属特性和电介质特性; $Ti_{0.25}Al_{0.75}N$ 表现出金属与陶瓷间的过渡态特性。采用 TFCalc 软件模拟了多层膜的厚度, 并通过

^{*} Corresponding author. Tel.: +86-10-82241241.

E-mail address: dumiao23@gmail.com

实验验证, 得到了吸收率为 0.945, 发射率仅为 0.04 (82°C) 的光谱选择性吸收涂层。

关键词: 光谱涂层; Ti-Al-N; 光学常数; 优化设计

1. 引言

光谱选择性吸收涂层 (以下简称光谱涂层) 在过去的二十年里得到了广泛的研究。用于槽式电站中的光谱涂层最主要的性能要求为高吸收率 (0.3~2.5 μm) 和低发射率 (2.5~50 μm)。它可将低品位的太阳能转化为高品位的热能, 提高光热转化的效率, 这对于太阳能光热利用至关重要。

Ti-Al-N 涂层在切削刀具得到了广泛的应用[1], 最近, 人们越来越关注 Ti-Al-N 涂层的光学性能。H C Barshilia [2] 沉积了 TiAlN/TiAlON/Si₃N₄ 涂层, 具有较高的吸收率和低发射率, 并且能够在空气中 525°C 稳定。相对于传统的金属陶瓷材料, Ti-Al-N 涂层具有更好的热稳定性和极好的抗氧化性。并且 Al 含量高的涂层具有更好的热稳定性。Andreas Schuler[3]发现, 高 Ti 含量的 Ti_{1-x}Al_xN 涂层 (0.14≤x≤0.48) 的光学常数表现金属特性, 低 Ti 含量的 Ti_{1-x}Al_xN 涂层 (x=0.77) 的光学常数表现电介质特性, 同时单层 Ti_{1-x}Al_xN 涂层具有 0.8 以上的吸收率。所以, Ti_{1-x}Al_xN 涂层在光谱涂层领域具有很好的应用前景。

近来, 四层结构的光谱涂层得到了广泛的认同[4-6], 其中包括金属反射层, 双吸收层和减反射层。对于双吸收层, 靠近基底的一层具有高折射率, 其上一层具有低折射率。本文中, Ti_{0.5}Al_{0.5}N 和 Ti_{0.25}Al_{0.75}N 作为吸收层, AlN 作为减反射层。采用光学设计软件 TFCalc 优化设计, 得到了性能优良的光谱涂层。

2. 试验材料与方法

为了研究各层的相结构和光学常数, 采用磁控溅射方法在 Si 基底上沉积了 Ti_{0.5}Al_{0.5}N, Ti_{0.25}Al_{0.75}N 和 AlN 涂层, 基体试验前各使用丙酮和酒精超声清洗 15min, 去离子水冲洗烘干后放在溅射室中用 Ar 等离子轰击清洗 15min。以纯度 99.95% 的金属钛靶和铝靶作为溅射靶材, 纯度为 99.99% 的 Ar 气作为起辉气体, 纯度为 99.99% 的 N₂ 作为反应气体。溅射工艺如下: 本底真空度优于 5×10⁻³Pa, 溅射气压为 0.65Pa, 氩气和氮气分别为 150sccm 和 10sccm。已有研究表明, Ti_{1-x}Al_xN 涂层的成分可由 Ti 靶和 Al 靶的溅射功率进行控制[7]。

涂层在 250~2000nm 的光学常数由椭偏仪 (Model UVISELTM iHR320, HORIBA JOBIN YVON) 进行测量, 通过采用合适的理论模型对涂层的光学常数进行拟合。涂层的晶体结构由带薄膜附件的 Philips X'Pert 型 X 射线衍射仪进行分析, 入射角为 0.5°。光谱涂层的吸收率和发射率分别由分光光度计 (Hitachi U4100) 和热发射仪 (M/s. Devices and Service) 进行测量。

3. 结果与讨论

Ti-Al-N 外层电子具有类似金属的 d 轨道电子运动, 使用 Drude 模型来拟合其光学常数[8]。Drude 模型表达式为:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\Gamma_D\omega} \quad (1)$$

式中 ε 为复介电常数, ε_{∞} 为介电常数高频组分, ω_p 为等离子体频率, Γ_D 为阻尼系数。

对于某一厚度的薄膜, 通过选择不同的拟合参数来拟合光谱曲线, 为了表征椭偏仪拟合精度, 定义试验光谱曲线和拟合光谱曲线之间的平方差 (χ^2) 为:

$$\chi^2 = \frac{1}{(2N - P)} \sum_{i=1}^N \left[(I_{S_i}^{Exp} - I_{S_i}^{Cal})^2 + (I_{C_i}^{Exp} - I_{C_i}^{Cal})^2 \right] \quad (2)$$

式中，N 为数据个数，P 是拟合模型中参数个数。I_S 和 I_C 分别为椭偏仪直接测量的光强信息，它们和偏振光的振幅 (ψ) 与相位 (Δ) 之间的关系为：

$$I_S = \sin 2\psi \sin \Delta \quad (3)$$

$$I_C = \sin 2\psi \cos \Delta \quad (4)$$

图 1 为 Ti_{0.5}Al_{0.5}N 膜层的椭偏光谱 (ψ 和 Δ) 和波长对应关系，薄层表面粗糙层考虑为 8~9nm。为了对比，经过模型拟合的椭偏光谱和拟合过程采取的近似处理也列在图 1 中。由图 1 可知，拟合曲线具有很好的拟合精度，试验曲线和拟合曲线之间的平方差 (χ²) 为 8.6453，拟合结果可以作为 Ti_{0.5}Al_{0.5}N 薄膜的光学常数。

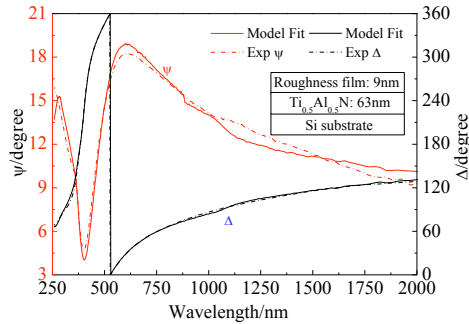


图 1 Ti_{0.5}Al_{0.5}N 涂层的椭偏光谱曲线和拟合曲线与波长的关系

Fig.1 Changes of ψ and Δ (experimental and theoretical values) plotted as a function of wavelength for Ti_{0.5}Al_{0.5}N coating deposited on Si substrate.

Ti_{0.25}Al_{0.75}N 薄膜同样采用上述方法进行拟合，试验曲线和拟合曲线见图 2。两者之间的平方差为 0.9837，模拟计算结果可以代表 Ti_{0.25}Al_{0.75}N 薄膜的光学常数。

由于 AlN 薄膜为典型的电介质，并且在室温沉积时为非晶态，可采用 Tauc-Lorentz 模型[8]对其光学性能进行拟合。

$$\varepsilon_2(E) = 2nk = \frac{A_L E_0 C_L E}{(E^2 - E_0^2)^2 + C_L^2 E^2} \quad (5)$$

式中 ε₂(E)为复介电常数的虚部，AL 和 CL 决定了转变的强度和宽度。

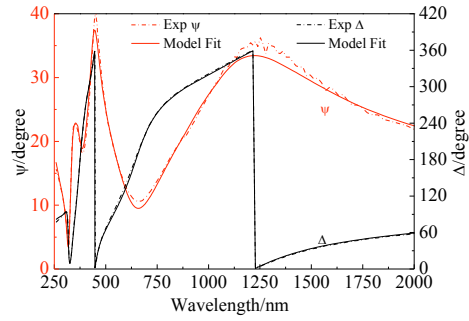


图 2 $Ti_{0.25}Al_{0.75}N$ 涂层的椭圆光谱曲线和拟合曲线与波长的关系

Fig.2 Changes of ψ and Δ (experimental and theoretical values) plotted as a function of wavelength for $Ti_{0.25}Al_{0.75}N$ coating deposited on Si substrate.

$Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ 和 $Ti_{0.25}Al_{0.75}N$ 薄膜的光学常数（折射率 n 和消光系数 k ）分别如图 3（a）和（b）所示。由图可知， $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ 薄膜的折射率 n 和消光系数 k 都随着波长的增加而增加，具有与金属相同的变化规律，表现出类似金属的特性；对于 $Ti_{0.25}Al_{0.75}N$ 薄膜，折射率 n 随着波长的增加而单调增加，但是消光系数 k 开始阶段随着波长增加而增加，在 1000nm 处达到极大值，之后随着波长增加而降低，表现出过渡态的特性。经过拟合后可得到 AlN 薄膜的光学常数（折射率 n 和消光系数 k ）分别如图 3（a）和（b）所示。由图可知，AlN 薄膜的折射率 n 和消光系数 k 都只在可见光波长范围内随着波长的增长而略微降低。折射率在 800nm 之后基本保持不变，约为 1.9，而消光系数 k 在整个波长范围内基本都为 0，说明沉积的 AlN 薄膜是典型的电介质薄膜，是减反射层理想的材料。

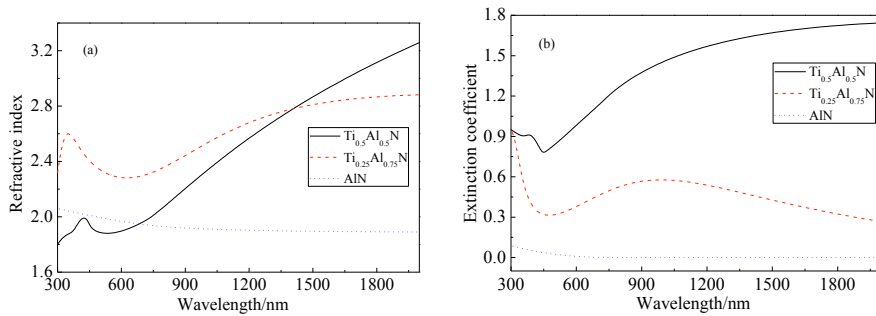


图 3 $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$, $Ti_{0.25}Al_{0.75}N$ 和 AlN 薄膜的折射率 (a) 和消光系数 (b)

Fig.3 Changes of refractive index (a) and extinction coefficient (b) plotted with wavelength for $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$, $Ti_{0.25}Al_{0.75}N$ and AlN coatings, respectively.

我们知道，材料的消光系数越大，则吸收系数越大。涂层的吸收系数（ β ）由消光系数决定：

$$\beta = 4\pi k / \lambda \quad (6)$$

式中， k 为涂层的消光系数， λ 为波长。 $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ 和 $Ti_{0.25}Al_{0.75}N$ 薄膜的吸收系数如图 4 所示。由图可知， $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ 薄膜在整个可见光区都有较高的吸收系数（ >0.02 ），在近红外区吸收系数逐渐降低。 $Ti_{0.25}Al_{0.75}N$ 薄膜的吸收系数与 $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ 具有相同的规律，并且整体比 $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$

的吸收系数要低，这也说明了 $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ 是主要的吸收层。

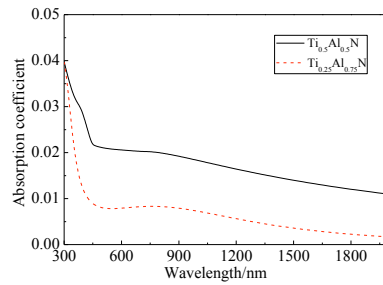


图 4 $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ 和 $\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$ 薄膜的吸收系数

Fig.4. Changes of absorption coefficient plotted with wavelength for $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ and $\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$ coatings

采用四层结构的光谱涂层 $\text{Cu}/\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}/\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}/\text{AlN}$ 。Cu 的光学常数采取文献报道的数据 [9]， $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ 、 $\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$ 和 AlN 薄膜的光学常数由椭偏仪拟合计算而得。

各层膜的光学常数确定后，膜层厚度成为影响多层膜光谱选择特性最主要的因素，因此需要改变各层膜的厚度以期得到性能最佳的多层膜。得益于现代计算机技术的发展，可以通过光学设计软件 TFCalc 来模拟厚度变化对多层膜性能的影响，以得到性能最优的薄膜。

经过优化，得到了性能最优的涂层，其中 Cu、 $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ 、 $\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$ 和 AlN 各层的厚度分别为 100nm、60nm、30nm 和 25nm。为了验证模拟结果，在不锈钢 (SS) 基底上沉积了与理论厚度相似的多层膜，图 5 为优化涂层反射率曲线和试验曲线对比。由图可知，理论曲线和实际曲线具有很高的吻合度，在太阳能辐射区具有较低的反射率，在近红外区具有较高的反射率。根据 AM1.5 太阳辐射数据，得到试验曲线对应的吸收率为 0.945，发射率为 0.04 (82℃)。上述结果表明该 TFCalc 计算结果具有高的可靠性，能够满足光谱选择性吸收涂层的设计需求。

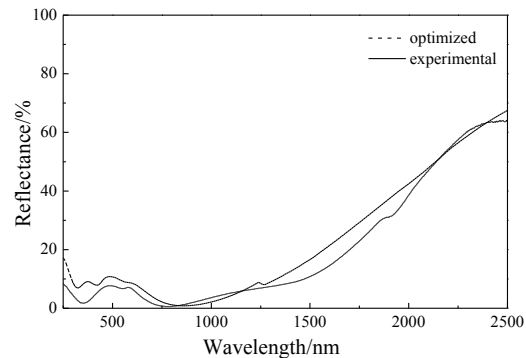


图 5 优化涂层的反射率曲线和试验曲线对比

Fig.5. Optimized theoretical and experimental reflectance spectrums for $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}/\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}/\text{AlN}$ solar selective coating

4. 结论

在 Si 基底上分别沉积了 $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ 、 $\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$ 和 AlN 涂层，采用光谱椭偏仪拟合了各层的光学常数。分别使用 Drude 和 Tauc-Lorentz 模型拟合了 Ti-Al-N 和 AlN 涂层的光学常数。实验结果表明： $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ 和 AlN 涂层分别表现出类金属特性和电介质特性；而 $\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$ 表现出过渡

态特性。使用 TFCalc 软件优化了多层膜的厚度，优化后吸收率为 0.945，发射率仅为 0.04（82℃），各层厚度分别为 60、30 和 25nm。

致谢

本文是在国家自然科学基金（基金号码：51001017）和院所基金（基金号码：05220902）资助下完成的，在此表示感谢。

References

- [1] Oliveira JC, Manaia A, Cavaleiro A. Hard amorphous Ti-Al-N coatings deposited by sputtering. *Thin Solid Films* 2008;**516**:5032-5038.
- [2] Barshilia HC, Selvakumar N, Rajam KS, Sridhara RDV, Muraleedharan K. Deposition and characterization of TiAlN/TiAlON/Si₃N₄ tandem absorbers prepared using reactive direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 2008;**516**:6071-6078.
- [3] Schuler A, Thommen V. Structural and optical properties of titanium aluminum nitride films. *J. Vac. Sci. Technol. A* 2001;**19**:922-929.
- [4] Farooq M, Hutchins MG. A novel design in composites of various materials for solar selective coatings. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2002;**71**:523-535.
- [5] Zhao SX, Wackelgard E. Optimization of solar absorbing three-layer coatings. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2006;**90**:243-261.
- [6] Barshilia HC, Selvakumar N, Rajam KS. TiAlN/TiAlON/Si₃N₄ tandem absorber for high temperature solar selective applications. *Appl. Phys. Lett* 2006;**89**:191-909.
- [7] Du M, Hao L, Liu XP, Jiang LJ, Wang SM, Fang LV. Microstructure and thermal stability of Ti_{1-x}Al_xN coatings deposited by reactive magnetron co-sputtering. *Physics Procedia* 2011;**9**:222-226.
- [8] Biswas A, Bhattacharyya D, Barshilia HC, Selvakumar N, Rajam K.S. Spectroscopic ellipsometric characterization of TiAlN/TiAlON/Si₃N₄ tandem absorber for solar selective applications. *Appl Surf Sci* 2008;**254**:1694-1699.
- [9] Marvin JW. *Handbook of optical materials*, CRC Press;2003.