

太阳光谱金属-介质干涉型强吸收膜的研究

付秀华, 郭 凯*, 张 静, 熊仕富, 姜洪妍, 孙 兵

长春理工大学光电工程学院, 吉林 长春 130022

摘要 随着军事隐形、太阳能转换以及激光热处理等技术研究的日益深入,对表面吸收膜的技术要求不断提高。为满足太阳光谱吸收的要求,研制了一种在 400~2500 nm 波段具有强吸收作用、适应多种基底的光学薄膜。通过分析吸收理论,建立吸收结构模型,并结合材料的特性研究,实现了吸收膜的设计。采用真空离子辅助沉积技术,根据逆向反演法,对“分步沉积”工艺二次优化,制备了太阳光谱强吸收膜。测试结果表明,研制的吸收膜在 400~2500 nm波段的平均吸收率为 98.15%。制备的吸收膜通过了机械牢固度测试,与基底能够很好地结合。

关键词 光谱学; 吸收膜; 太阳光谱; 材料特性; 离子辅助沉积; 分步沉积

中图分类号 O484

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.0803002

Strong Absorption Film of Metal-Dielectric Interference of Solar Spectrum

Fu Xiuhua, Guo Kai, Zhang Jing, Xiong Shifu, Jiang Hongyan, Sun Bing

*Department of Optics and Electric Engineering, Changchun University of Science and Technology,
Changchun, Jilin 130022, China*

Abstract With the deepening of research on the military stealth, solar energy conversion, laser heat treatment and other technologies, the technical requirements for surface absorption films are continuously improved. In order to meet the requirements of solar spectrum absorption, a novel optical film with strong absorption in the 400-2500 nm band is developed, which is applicable to multiple kinds of substrate. The absorption structure model is established based on the absorption theory, and the design of the absorption film is realized by combination of the characteristics of the materials. The solar spectrum strong absorption film is prepared based on the vacuum ion-assisted deposition technique and the fractional deposition process optimized by the reverse inversion method. The test results show that the average absorptance of the absorption film is 98.15% in the range of 400-2500 nm. The prepared absorption films can meet the requirement of mechanical fastness and have better adhesiveness to the substrate.

Key words spectroscopy; absorption film; solar spectrum; material properties; ion-assisted deposition; fractional deposition

OCIS codes 310.3915; 310.5696; 310.6188; 310.6805; 310.3840

1 引 言

太阳光谱指的是在地面上观测的太阳辐射^[1]波段,约为 400~2500 nm,在其两侧波段的太阳辐射因大气中的臭氧、水气和其他成分的强烈吸收作用不能到达地面。随着对太阳能的重视和开发利用,关于太阳光谱的研究日益加深,太阳光谱吸收膜的要求也在逐渐提高。近年来,国内外关于吸收膜的研究逐渐朝着宽波段、高吸收的方向发展,制备的工艺也在不断改进,Barshilia 等^[2]通过光学软件模拟,利用磁控溅射技术制备出 Ti-AlN 薄膜;Dubey 等^[3]使用多层薄膜(SiO₂/Si₃N₄)和衍射光栅组成的背反射器有效提高了太阳能电池的性能;吉林大学王兴利^[4]通过 CuO 纳米阵列,研究出 CuO/Cu 材料,表现出光陷阱的性质,具有很强的

收稿日期: 2017-05-02; **收到修改稿日期:** 2017-05-31

基金项目: 吉林省重大科技攻关专项(20140203002GX)

作者简介: 付秀华(1963—),女,博士,教授,主要从事光学薄膜和现代光学加工技术等方面的研究。

E-mail: goptics@126.com

* **通信联系人.** E-mail: gaohx@hfu.edu.cn

光捕捉能力;2016年1月,浙江大学范瑞^[5]根据多通道滤光片中光吸收器的要求,研制了400~1100 nm波段吸收率为97.86%的吸收膜;2016年10月,长春理工大学付秀华等^[6]根据关联成像系统的技术要求,实现了400~1100 nm波段的高吸收,薄膜吸收率达到99.1%。但是对于400~2500 nm波段的强吸收膜,还未见相关报道。为满足太阳光谱吸收的要求,本文研制了一种在400~2500 nm波段具有强吸收作用、适应多种基底的光学薄膜。

2 膜系设计

太阳辐照度曲线如图1所示,根据其特点及吸收膜的应用要求,其技术参数如表1所示。

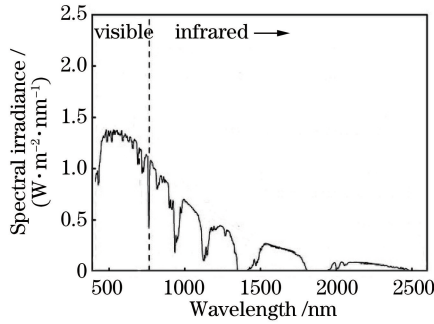


图1 太阳辐照度曲线

Fig. 1 Solar irradiance curve

表1 吸收膜的技术参数

Table 1 Technical parameters of the absorption film

Parameter	Specification
Substrate	K9、Al、Cu、Mg-Al
Incident angle / (°)	0
Spectrum range / nm	400-2500
Absorptance / %	≥98

2.1 吸收结构模型的研究

吸收膜系使用透明金属与介质组合设计。透明金属是在某一波段具有一定透射率的金属薄层。为了考察薄膜的吸收,引入势透过率^[7]的概念,其定义为

$$\varphi = \frac{T}{1-R} = \frac{T}{T+A}, \quad (1)$$

式中 T 为透射率, R 为反射率, A 为吸收率。为了从势透过率导出薄膜的吸收率,首先要分析它的基本特性,如图2所示。

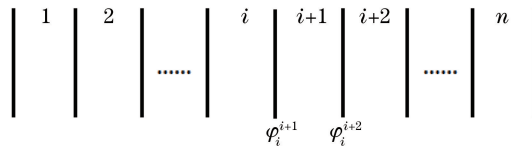


图2 膜层示意图

Fig. 2 Schematic of the film layers

设膜层中的第 i 层和第 $i+1$ 层界面的势透过率为 $\varphi_i = \frac{T_i}{1-R_i}$, 若不考虑界面吸收, 则 $1-R_i = I_i$ (进入第 i 层能量), $T_i = I_{i+1}$ (从第 i 层透过的能量等于第 $i+1$ 层的入射能量), 有

$$\varphi_i^{i+1} = \frac{I_{i+1}}{I_i}, \quad (2)$$

式中 φ_i^{i+1} 表示第 i 层到第 $i+1$ 层的势透过率。同理, $\varphi_i^{i+2} = \frac{I_{i+2}}{I_i} = \frac{I_{i+1}}{I_i} \frac{I_{i+2}}{I_{i+1}} = \varphi_i^{i+1} \varphi_{i+1}^{i+2}$ 。则可递推出, $\varphi_0^{m+1} = \varphi_0^1 \varphi_1^2 \varphi_2^3 \cdots \varphi_m^{m+1}$, 即

$$\varphi = \varphi_0 \varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_m, \tag{3}$$

也就是说, 膜系总的势透过率是通过所有界面的势透过率的乘积。由(1)式可得

$$\varphi = \frac{T}{1-R} = 1 - \frac{A}{1-R}, \tag{4}$$

根据(3)式、(4)式, 薄膜的吸收损耗可表示为

$$A = (1-R)(1-\varphi) = (1-R) \left(1 - \prod_{j=0}^m \varphi_j\right). \tag{5}$$

由(5)式可知, 减小膜系的总体势透过率以及反射率是获得高吸收薄膜的充要条件。从入射介质一侧算起, 前级的势透过率是后级全部势透过率的乘积。对于单一波长点, 只需某一级的势透过率等于零, 即可令总体势透过率为零; 而减少反射率则需要通过设计匹配的减反膜来实现。

根据此结论, 可以通过多级介质层与吸收层的组合, 实现一定光谱范围的吸收, 要求其某一级(或整体)对于设计波长是不透明的, 且根据干涉理论与吸收层匹配条件设计, 使介质层反射率降低即可。图 3 是以 (MHL)³ 为基础膜系, 经过优化得到的一个 400, 800, 1600 nm 的三点吸收的设计曲线, 其中 M 为金属, H 为高折射率材料, L 为低折射率材料。从图 4 可以看出, 当光从入射介质一侧进入, 三个波长的光都在进入第 7 层后, 势透过率变为零。而且经过优化, 使得这三点的反射率为零, 根据(5)式可知, 这三点为全吸收点。

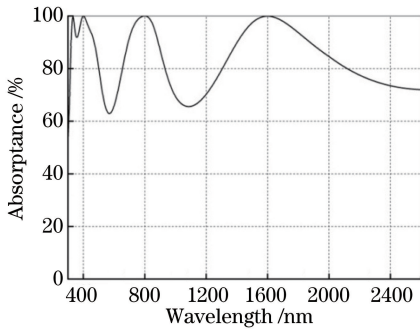


图 3 三点吸收设计曲线

Fig. 3 Three-point absorption design curve

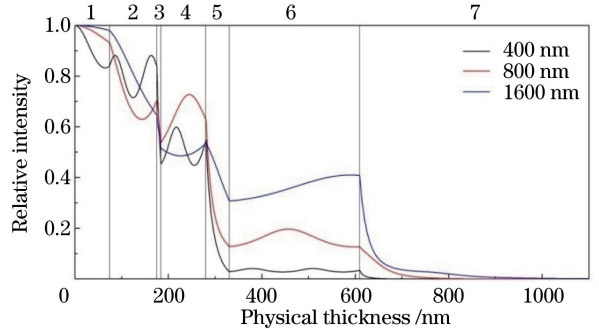


图 4 光在各层膜中传播的相对强度曲线

Fig. 4 Relative intensity curves of light propagation in each layer

从图 4 中可知, 靠近基底侧的膜层(即第 7 层)对于三点而言, 相当于一个“反射吸收层”, 光进入此层后, 不仅表现出吸收特性, 而且通过改变膜层厚度, 将设计波段的能量反射回去。由此可得到一种金属-介质干涉型吸收结构, 即 Substrate| Reflected-absorption layer| Absorption layer| Anti-reflection layer 结构, 如图 5

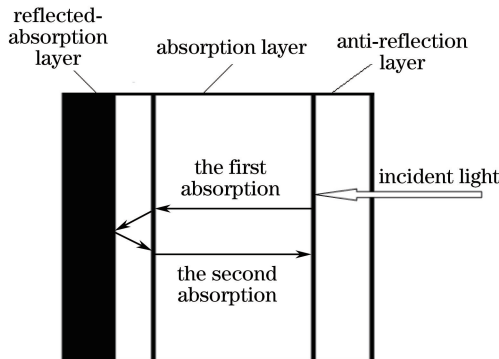


图 5 吸收膜结构模型

Fig. 5 Structure model of absorption film

所示。从结构模型分析,减反射层能够减少薄膜的反射率,光通过吸收膜堆进行第一次吸收,反射吸收层将吸收剩余的能量反射回吸收层,完成二次吸收,以这样堆叠的方式,可以有效减少膜层厚度,提高吸收率。

2.2 材料分析与膜系设计

铬(Cr)金属材料呈银白色,硬度高,耐腐蚀性能好。常温下,它的光学性能稳定,在空气中不易与氧气发生反应,Cr膜吸收性能很强^[8],主要用于制备衰减片,而其最突出的优点是与很多材料的结合性好^[9-12],常用来作为连结层。基于以上特性以及不同基底的技术要求,选用Cr作为金属材料。

金属膜的光学参数与镀制工艺相关,本文通过椭圆仪测量并拟合出实际Cr膜的光学常数^[13],对不同厚度进行吸收模拟,如图6所示,随着厚度的增加,其吸收率逐渐增加,当厚度达到500 nm时,其吸收率整体稳定在60%左右。作为反射吸收层材料,Cr膜不仅可以将400~2500 nm波段61.46%的能量吸收,而且还可以将其余能量反射回吸收层,有效地减少了吸收层数,同时保证了薄膜与基底具有良好的结合性。

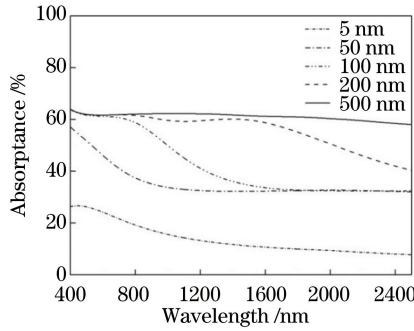


图6 不同厚度Cr膜的吸收光谱曲线

Fig. 6 Absorption spectra of Cr films with different thicknesses

根据2.1中设定的模型进行设计,反射吸收层需要保证400~2500 nm波段的透过率为零,吸收层为介质膜与透明金属膜的结合,是能量吸收的主要结构。SiO₂和MgF₂都是常用的低折射率材料,可以作为减反射层材料,SiO₂可以低温镀制,而MgF₂则需要高温蒸镀。

当基础膜系为Sub|*a*M(LM)⁵L|Air时,其中Sub表示基底,为研究膜系的吸收特性,选用K9玻璃作为基底,M为Cr,L为SiO₂,*a*为使金属层不透明的系数。通过优化,设计结果如图7所示,400~2500 nm波段的平均吸收率为97.78%,不满足设计要求。原因在于SiO₂作为减反层材料,不能很好地降低反射率。将减反层材料改为具有更低折射率的MgF₂,结果如图8所示,400~2500 nm波段的平均吸收率达到99.05%。综合考虑,基础膜系最终选择Sub|*a*M(LM)⁵K|Air,其中K为MgF₂。

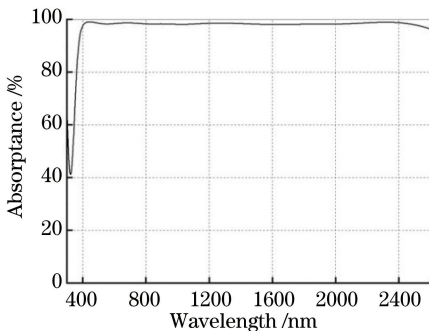


图7 SiO₂作为减反层的吸收设计曲线

Fig. 7 Absorption design curve with the anti-reflection of SiO₂

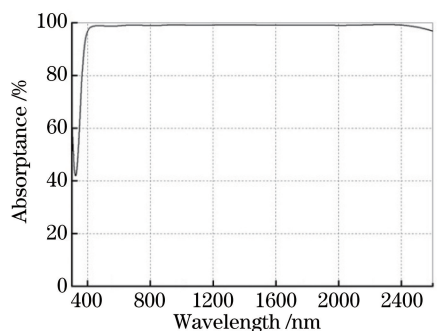


图8 MgF₂作为减反层的吸收设计曲线

Fig. 8 Absorption design curve with the anti-reflection of MgF₂

3 薄膜制备

利用真空离子辅助沉积技术完成薄膜制备,该法简单便利,成膜速度快,效率高,且可以准确把握工艺参

数和薄膜厚度;缺点是薄膜与基片结合较差,对真空室、蒸发源以及蒸发加热装置要求较高^[14]。

实验沉积设备为 OPCO-900 型真空镀膜机,配有双“e 型”电子枪、考夫曼离子源、双晶控探头及 SQC-310膜厚控制仪。采用电子束加热法蒸镀材料,当真空度达到 1.0×10^{-3} Pa 时,使用离子源轰击基片,达到清洗的作用。蒸镀工艺选择离子辅助沉积技术能够使薄膜更致密,是提高膜层结合力的有效手段。为了防止 Cr 高温被氧化,金属 Cr 需要常温蒸镀,并且离子源电离气体为氩气。常温镀制的 MgF_2 是软膜,但是当基片温度达到 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时, MgF_2 非常坚硬耐久。 MgF_2 作为最外层膜,除了降低反射率之外,必须保证较好的机械性能,故需加温镀制。实验采取“分步沉积”法完成,第一步采用常温工艺完成前 11 层膜的镀制,第二步将基底温度升到 $250\text{ }^\circ\text{C}$,并稳定 20 min,完成最后一层的蒸镀,其工艺参数如表 2 所示。

表 2 沉积工艺参数

Table 2 Deposition process parameters

Material	Temperature	Degree of vacuum / (10^{-3} Pa)	Deposition rate / ($\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$)
Cr	unbaked	1.0	0.3
SiO_2	unbaked	1.0	0.7
MgF_2	$250\text{ }^\circ\text{C}$	1.0	0.8

4 测试结果及分析

采用日本岛津 UV-3150 分光光度计对实验滤光片的光谱曲线进行测试,如图 9 所示。在 $400 \sim 2500\text{ nm}$ 波段透过率基本为零,但是在 $400 \sim 1000\text{ nm}$ 及 $2400 \sim 2500\text{ nm}$ 波段存在两个很明显的反射峰,从而导致整体平均吸收率下降。

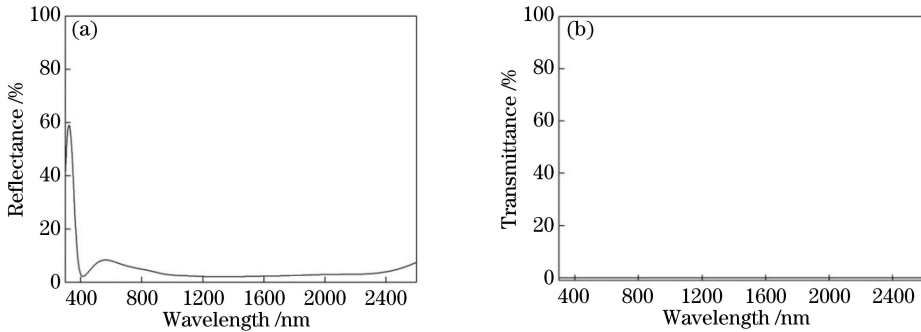


图 9 吸收膜光谱测试曲线。(a)反射率;(b)透射率

Fig. 9 Measured spectrum of absorption film. (a) Reflectance; (b) transmittance

通过逆向反演法分析,导致该结果主要是第 11 层厚度误差所致,与膜层敏感度分析一致,通过膜系的敏感度分析,如图 10 所示,第 11 层属于薄敏感层,较小的厚度变化会导致膜系变化很大。

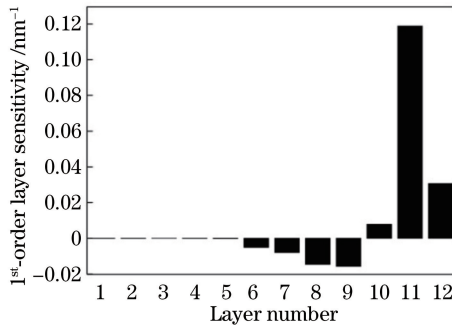


图 10 膜层独立敏感度示意图

Fig. 10 Schematic of independent sensitivity of the film

导致厚度误差的原因有两点:1) 由于控制挡板存在延时,且在考虑 Tooling 分析时同样存在此延时,故此误差属于随机误差,可以选择适当减小该层 Cr 沉积速率来减小膜厚控制误差。当 Cr 的沉积速率降为

0.2 nm·s⁻¹时,光谱曲线如图 11 所示,测试结果有了很大的改善。2) 在分步沉积法的第二阶段,由于温度上升,导致了最外层的 Cr 膜部分氧化^[15],使得金属层介质化,导致 Cr 膜的实际厚度有所减小。综合考虑,选择将第 12 层的 MgF₂ 分成两部分蒸镀,当完成第 11 层 Cr 膜的镀制后,紧接着镀制 20 nm 的 MgF₂ 作为保护层,然后在升温后完成剩余厚度的蒸镀。通过二次优化后的分步沉积,最终完成吸收膜的镀制,其测试结果如图 12 所示。

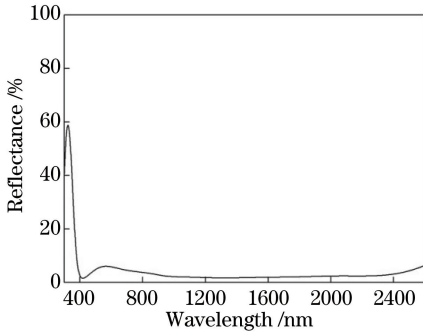


图 11 优化后的反射光谱测试曲线
Fig. 11 Measured curve of reflection spectrum after optimization

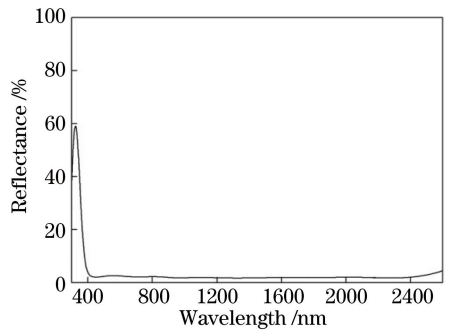


图 12 二次优化后的反射光谱测试曲线
Fig. 12 Measured curve of reflection spectrum after the second optimization

综合优化前后三条测试曲线,如图 13 所示。优化前,400~2500 nm 的平均吸收率为 96.56%,首次优化工艺参数后的平均吸收率达到 97.35%,而二次优化之后的平均吸收率可以达到 98.15%,达到技术要求。

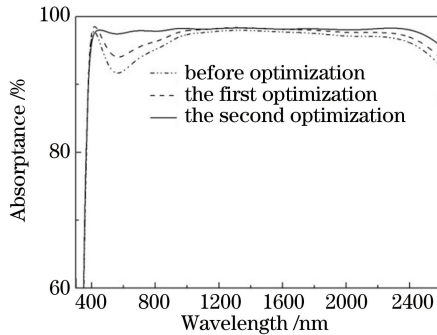


图 13 优化前后的吸收光谱曲线
Fig. 13 Absorption spectra before and after optimization

机械牢固度测试:使用 3M 胶带对膜层表面进行牢固度测试,保证胶带平整无气泡,然后沿薄膜表面垂直迅速拉起,重复实验,薄膜表面未产生脱膜现象。在 Al、Cu、Mg-Al 合金表面镀制该吸收膜,均未出现脱膜现象,薄膜结合性能良好。

5 结 论

通过对吸收理论分析,建立了吸收结构模型,并结合材料的特性研究,实现了 400~2500 nm 吸收膜的设计。实验采用电子束蒸发、离子辅助沉积技术沉积金属 Cr 及介质材料,使用分步沉积法完成了薄膜的制备。根据逆向反演法分析,得到实验结果与理论设计差别较大的原因,通过优化分步沉积工艺,最终实现了太阳光谱吸收膜的制备。光谱及机械牢固度测试结果表明,薄膜光学性能及机械性能均达到技术要求。而进一步简化工艺,实现更高的吸收率,将是今后研究工作的努力方向。

参 考 文 献

[1] Liu Enchao, Li Xin, Zhang Yanna, *et al.* Spectral scanning measurement of high-precision solar irradiance-meter[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(3): 609-613.
刘恩超, 李 新, 张艳娜, 等. 高精度太阳辐照度仪的光谱扫描测量[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(3): 609-613.

- [2] Barshilia H C, Selvakumar N, Rajam K S, *et al.* Deposition and characterization of TiAlN/TiAlON/Si₃N₄ tandem absorbers prepared using reactive direct current magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(18): 6071-6078.
- [3] Dubey R S, Jhansirani K, Singh S. Investigation of solar cell performance using multilayer thin film structure (SiO₂/Si₃N₄) and grating[J]. *Results in Physics*, 2016, 7: 77-81.
- [4] Wang Xingli. Metal based *in situ* preparation for light-absorbing materials[D]. Changchun: Jilin University, 2016.
王兴利. 金属基原位生长吸光材料[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
- [5] Fan Rui. Study on black coating and lift-off lithography process in multichannel filter manufacture[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
范 瑞. 多通道滤光片制备中的光吸收器及 Lift-Off 光刻工艺研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- [6] Fu Xiuhua, Xiong Shifu, Liu Dongmei, *et al.* Study and fabrication broad spectral absorbing film in second-order correlate imaging system[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2016, 45(10): 1031001.
付秀华, 熊仕富, 刘冬梅, 等. 二阶关联成像系统宽光谱吸收膜研制[J]. *光子学报*, 2016, 45(10): 1031001.
- [7] 范正修, 劭建达, 易 葵, 等. 光学薄膜及其应用[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2014: 7-15.
- [8] Pan Yongqiang, Mi Qian, Hang Lingxia. Growth of Al₂O₃-Cr multi-layered coatings for solar selective absorption at medium and high temperatures[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2013, 33(3): 267-270.
潘永强, 弥 谦, 杭凌侠. Al₂O₃-Cr 多层中高温选择吸收薄膜的研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2013, 33(3): 267-270.
- [9] Marszałek M, Tokman V, Protsenko S, *et al.* Auger electron spectroscopy analysis of interface roughness of Fe/Cr bilayers[J]. *Vacuum*, 2008, 82(10): 1051-1056.
- [10] Pazukha I M, Protsenko I E. Fe/Cr and Cu/Cr film pressure-sensitive elements[J]. *Technical Physics*, 2010, 55(4): 571-575.
- [11] Sun Lili, Dai Wei, Zhang Dong, *et al.* The effect of Cr-doped and Cr buffer layer on the adhesion of DLC film[J]. *China Surface Engineering*, 2010, 23(4): 26-34.
孙丽丽, 代 伟, 张 栋, 等. Cr 掺杂及 Cr 过渡层对类金刚石薄膜附着力的影响[J]. *中国表面工程*, 2010, 23(4): 26-34.
- [12] Hu Ming, Zhang Liping, Gao Xiaoming, *et al.* Adhesion strength and tribological properties of Cr/Ag nanoscaled multilayer films[J]. *Tribology*, 2012, 32(6): 544-549.
胡 明, 张立平, 高晓明, 等. Cr/Ag 纳米多层薄膜膜-基结合强度及摩擦学性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2012, 32(6): 544-549.
- [13] Li Jiang, Li Pei, Huang Feng, *et al.* Accurate determination of optical constants of amorphous absorbing thin films by spectroscopic ellipsometry[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(4): 0431001.
李 江, 李 沛, 黄 峰, 等. 光谱型椭偏仪精确表征非晶吸收薄膜的光学常数[J]. *光学学报*, 2015, 35(4): 0431001.
- [14] Zhang Lin, Zhao Teng, Chen Dapeng, *et al.* Research progress and prospect of solar selective absorbing thin film[J]. *Vacuum*, 2013, 50(3): 57-62.
张 霖, 赵 腾, 陈大鹏, 等. 太阳能选择性吸收薄膜研究进展及展望[J]. *真空*, 2013, 50(3): 57-62.
- [15] Yu Peng, Shen Weidong, Zhang Yueguang, *et al.* Reflective color filters based on metal-dielectric thin films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(12): 1231003.
余 鹏, 沈伟东, 章岳光, 等. 基于金属-介质薄膜的反射型彩色滤光片[J]. *光学学报*, 2011, 31(12): 1231003.