

纳米颗粒对金属陶瓷光热转换涂层选择吸收特性的影响

袁小朋¹, 康亚斌¹, 王晓波², 李克伟^{1*}, 宫殿清¹, 程旭东³

¹太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024;

²晋中学院物理与电子工程系, 山西 晋中 030619;

³武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070

摘要 以双金属、氮化物和氧化物作为吸光组元的金属陶瓷涂层是一类极具发展潜力的耐高温光热转换涂层, 为了明确其光谱选择性吸收机理, 采用第一性原理计算和有限差分域(FDTD)法研究了 WTi、Cr₂O₃ 和 TiN 的能带结构、电子结合特性和分布特征对选择吸收特性的影响。研究表明: WTi 双金属纳米颗粒因 Ti 的掺杂会产生强烈的原子轨道杂化, 导致能带上移和带宽变窄, 可以强化对电子的局域限制, 有助于增强带间耦合作用和表面等离子体激元共振效应; Cr₂O₃ 氧化物纳米颗粒中存在较窄的禁带, 键长易发生变化, 故在高温下其光吸收机制会从电子跃迁方式向表面等离子体激元共振效应转变; TiN 氮化物纳米颗粒中不存在禁带, 体现出更广的光吸收波长范围, 同时颗粒间稳定的键长和较高的载流子浓度增强了体系的稳定性和自由载流子光吸收效应。此外, FDTD 模拟发现, 小尺寸纳米颗粒在 0.3~1.5 μm 波段内具有很高的吸收系数, 而大尺寸纳米颗粒虽然吸收系数不高, 但是具有更高的散射系数。基于此, 创新性地提出了多尺度分层化金属陶瓷光热转换涂层的组织构筑策略, 使不同粒径的纳米粒子呈分层化有序排列, 可以充分利用不同粒径纳米颗粒在不同波段的吸收优势并增强纳米粒子间的相互作用, 有助于实现对太阳光的全谱吸收。实验研究结果表明, 纳米颗粒分层化的 AlCrON 基金属陶瓷光热转换涂层不仅吸收率高达 0.901, 发射率还仅为 0.184, 同时能够在 500 °C、大气环境下保持稳定 1000 h 以上, 表现出极为优异的光谱选择吸收性和热稳定性。

关键词 材料; 光热转换涂层; 纳米颗粒; 金属陶瓷涂层; 选择吸收特性

中图分类号 TM286

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS221652

1 引言

太阳能光谱选择性吸收涂层是一类对太阳光具有选择吸收效果的特种材料, 即在太阳光谱范围(0.3~2.5 μm)内具有高吸收比, 红外波段(2.5~25.0 μm)内具有低发射比, 可以高效地将太阳光转换成热能^[1-2]。由金属纳米颗粒和陶瓷基体组成的金属陶瓷光热转换涂层不仅具有高的选择吸收性能^[3-4], 还可以通过控制金属纳米颗粒含量、尺寸和分布等参数来调节涂层的光谱特性, 是应用最为广泛的光热转换涂层, 并已在中低温领域中实现了商业化应用。

随着太阳能热利用技术的不断发展^[5], 要求光热转换涂层还必须兼具良好的热稳定性^[6-7], 如基于熔融盐介质的槽式太阳能热发电系统要求的工作温度达 550 °C 以上, 这对光热转换涂层的热稳定性提出了近乎苛刻的要求。金属纳米颗粒的热稳定性差, 在如此

高温下极易发生长大、团聚和层间扩散迁徙等不稳定行为^[8], 从而会致使纳米颗粒失去其原有的光学特性, 并会破坏光热转换涂层的微结构, 造成选择吸收性能的不可逆衰减, 甚至完全丧失, 即金属陶瓷光热转换涂层的高温热稳定性不足, 这已成为制约其发展的瓶颈问题^[9]。

为了提高金属陶瓷光热转换涂层中纳米颗粒的热稳定性, 以往的研究主要集中在三个方面。第一个方面, 在纳米颗粒表面覆盖氧化物钝化膜, 使其转化为不易被氧化的状态, 从而延缓高温下的粗化行为, 如 Zheng 等^[10]模拟并制备出了具有良好光吸收性能和热稳定性的 Mo-SiO₂ 太阳能选择性吸收涂层。第二个方面, 添加合金元素形成更加稳定的双金属或金属间化合物纳米颗粒, 如: Wang 等^[11]通过掺杂 Ti 构造出了 WTi-Al₂O₃ 金属陶瓷涂层, 该涂层在 600 °C 的真空条件下退火 840 h 后, 吸收率仍高达 0.93, 发射率仅为

收稿日期: 2022-08-29; 修回日期: 2022-10-04; 录用日期: 2022-10-31; 网络首发日期: 2022-11-04

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(52002159)、山西省自然科学基金(202103021224063)、晋中学院“1331 工程”重点创新团队项目(jzyjyscx202104)

通信作者: *likewei@tyut.edu.cn

0.103, 表现出了良好的热稳定性; Liu 等^[12]制备了以 Cr₂Al 纳米颗粒为吸光组元的 AlCrO 基纳米复合金属陶瓷涂层, 该涂层在 500 °C、大气环境下退火 200 h 后, 光学性能仍能保持稳定; Nuru 等^[13]制备并优化了 Pt-Al₂O₃ 太阳能吸收涂层, 该涂层在 500 °C 下退火后, 吸收率达到了 0.93, 热发射率仅为 0.11。第三个方面, 利用氧化物、氮化物替代纯金属纳米颗粒作为吸光组元, 这类纳米颗粒具有高的扩散壁垒和抗氧化能力, 如: Khamlich 等^[14]采用物理气相沉积方法制备出了以 Cr₂O₃ 为吸收组元的涂层, 该涂层在 300 °C 下表现出了良好的热稳定性; Pang 等^[15]通过喷涂法制备出的 TiN 基金属陶瓷涂层能在 650 °C 下退火 200 h 后依旧保持稳定。

上述三种方法均已得到了应用, 也取得了不错的效果, 但覆盖氧化物钝化膜的方法存在制备工艺复杂的问题, 规模化应用前景有限, 相比较而言, 以双金属、氧化物、氮化物纳米颗粒作为吸光组元的策略更具发展潜力和操作空间。值得注意的是, 金属纳米颗粒光吸收的本质是金属表面自由电子在外来电磁场驱动下产生集体共振, 并经过非辐射耗散转换为热能, 而双金属间强烈的轨道杂化会引起电子结构发生明显改变。此外, 氧化物和氮化物兼有金属键、离子键和共价键, 能带结构明显不同于金属纳米颗粒, 可以表现出金属性和介电性, 如王璠等^[16]发现, 随着入射光子能量的蓝移, IVB 族过渡金属氮化物的电子跃迁机理将由带内跃迁转变为带间跃迁, 其行为主要取决于共价键的含量。然而, 鲜有相应的光热转换模型来解释其光谱选择吸收特性。同时, 由于金属陶瓷中纳米颗粒的粒度远小于入射波长, 且大部分制备过程中纳米颗粒的大小不可控, 故将陶瓷基体和纳米颗粒的混合物均视为等效介质^[17], 这忽略了纳米颗粒尺寸和分布的影响, 存在明显的局限性。

为此, 本文采用第一性原理计算研究了双金属 (WTi)、氧化物 (Cr₂O₃) 和氮化物 (TiN) 的电子结构和能带, 通过差分电荷密度和电子态密度等典型电子特性, 系统表征了其内部的电子重分布和组成原子间的键合状态, 揭示了以不同类型纳米颗粒作为吸光组元金属陶瓷光热转换涂层的光热转换机理。在此基础上, 采用有限差分时间域 (FDTD) 法模拟了纳米颗粒分布特征对其选择吸收特性的作用规律, 提出了多尺度分层化金属陶瓷光热转换涂层的组织构筑策略, 为发展选择吸收性能和高温热稳定性俱佳的金属陶瓷光热转换涂层提供了新的途径。

2 计算方法

2.1 纳米颗粒的原子及电子结合特性模拟

第一性原理计算是基于密度泛函理论 (DFT) 的量子力学计算方法^[18], 现代密度泛函理论提供了一种从电子运动入手研究纳米粒子电子结构改变对体系光

学性质影响的有效方法。基于此, 本工作通过 FindIt 数据库构建了 WTi、Cr₂O₃、TiN 的初始原子模型, 并采用 Materials Studio 软件中基于 DFT 的 CASTEP 板块计算了 WTi、Cr₂O₃、TiN 的电子结构和光学性能。计算考虑各原子采用的价电子轨道分别为: W 的价电子轨道为 4f¹⁴5p⁶5d⁴6s², Ti 的价电子轨道为 3s²3p⁶3d²4s², Cr 的价电子轨道为 3s²3p⁶3d⁵4s¹, O 的价电子轨道为 2s²2p⁴, N 的价电子轨道为 2s²2p³。为了保证计算结果的准确性, 计算中采用广义梯度近似的电子交换关联 (GGA-PBE), 赝势函数选用超软赝势 (OTFG ultrasoft), 自洽运算选择 Pulay 密度混合法。针对不同晶体结构的纳米颗粒所选取的平面波展开的截断能均大于其组成元素的最大势能, 并通过能量收敛测试确定 WTi、Cr₂O₃、TiN 的截断能分别为 450、650、560 eV。在自洽运算过程中, 能量的收敛精度始终设置为 2 × 10⁻⁶ eV, 内应力收敛精度为 0.01 GPa, K 点间距设置为 5 × 10⁻¹² m, 较多的 K 点数量能够增加计算的准确度, 计算不同体系时均优先对模型进行几何优化, 这样能够得到更加稳定的低能模型。

2.2 金属陶瓷光热转换涂层光谱选择吸收特性的模拟

FDTD Solutions 是一种基于 FDTD 的数值模拟软件^[19], 其主要适用于分析微米和纳米尺度的光电器件。FDTD 方法通过网格划分的方式对场进行离散化, 再将麦克斯韦旋度方程和场中的边界条件在空间和时间上进行二阶精度的中心差分逼近, 得到差分方程。麦克斯韦旋度方程^[20]为

$$\nabla \times \mathbf{E}(r, t) = -\mu_0 \mu_r(r) \frac{\partial \mathbf{H}(r, t)}{\partial t}, \quad (1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(r, t) = -\epsilon_0 \epsilon_r(r) \frac{\partial \mathbf{E}(r, t)}{\partial t} + \sigma(r) \mathbf{E}(r, t), \quad (2)$$

式中: $\mathbf{E}(r, t)$ 和 $\mathbf{H}(r, t)$ 为电场矢量和磁场矢量; $\epsilon_r(r) = \epsilon(r) / \epsilon_0$ 为相对介电常数, 其中 $\epsilon(r)$ 为介电常数, ϵ_0 为真空介电常量; $\mu_r(r) = \mu(r) / \mu_0$ 为相对磁导率, 其中 $\mu(r)$ 为磁导率, μ_0 为真空磁导率; $\sigma(r)$ 为电导率。

本文采用的 FDTD 仿真结构以纳米尺度的球形金属粒子为主, 根据等离子体电子学, 半径为 r 的球形金属纳米粒子在波长为 λ 的 z 方向偏振光照射下, 消光光谱 $E(\lambda)$ ^[21] 可表示为

$$E(\lambda) = \frac{\epsilon(r) r^3 \epsilon_{\text{out}}^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_i(\lambda)}{[\epsilon_R(\lambda) + \chi \epsilon_{\text{out}}]^2 + \epsilon_i^2(\lambda)}, \quad (3)$$

式中: $r \ll \lambda$; ϵ_R 和 ϵ_i 为介电函数的实部和虚部; ϵ_{out} 为外界环境的介电常数; 对于球形纳米颗粒, χ 因子为 2。计算模型采用三维模型, 在引入入射光时, 使用总场和散射场技术从 y 方向入射, 光源波长范围为 20~1000 nm, 网格大小均选为 0.5 nm。

2.3 分层化金属陶瓷光热转换涂层的制备及表征

为了验证纳米颗粒分层化策略可以同时改善金属陶瓷光热转换涂层的光谱选择吸收性能和热稳定性的可行性,本文进行了相应的实验研究。设计了Cr/AlCrN/AlCrON/AlCrO多层金属陶瓷光热转换涂层,其中Cr为红外反射层,AlCrN为高金属体积分数吸收层,AlCrON为低金属体积分数吸收层,AlCrO为减反射层。采用离子源辅助多弧离子镀技术在304不锈钢上沉积出了该涂层,所用靶材为Cr靶(质量分数为99.99%)和AlCr靶(质量分数为99.99%,Al和Cr的原子比为7:3),具体制备工艺参数见参考文献[22]。

高温退火实验在箱式热处理炉中进行,将样品放入热处理炉后以10℃/min的升温速率加热到500℃,保温后随炉冷却到室温。然后,采用UV-3600紫外-可见-近红外分光光度计测试涂层在0.3~2.5 μm波长范围内的反射光谱,采用BRUKER TENSOR 27型傅里叶变换红外光谱仪测试涂层在2.5~25.0 μm波长范围(波数范围为400~4000 cm⁻¹)内的反射光谱。最后,对测得的反射光谱曲线进行数值积分,给出涂层的吸收率 α 和发射率 ϵ ^[13, 20]。

为了明确退火过程中涂层的组织演变规律,采用聚焦离子束(FIB)技术在涂层切取了透射电子显微镜(TEM)样品,所用设备型号为TESCAN LYRA 3,采用FEI Tecnai G2 F30型TEM对涂层截面的微观形貌、晶粒尺寸和分布进行了表征。

3 模拟计算及结果讨论

3.1 双金属、氧化物和氮化物的原子与电子结合特性

传统金属纳米颗粒的光热转换效应依赖于纳米颗粒在外来电磁场作用下激发的局域表面等离子体激元吸收,即光子与金属纳米颗粒表面自由电子集体共振并相互耦合形成的一种现象^[23-24]。由于双金属、氧化物和氮化物的电子结构明显不同于金属纳米颗粒,故为了明确其光谱选择性吸收机理,选取双金属(WTi)、氧化物(Cr₂O₃)和氮化物(TiN)原子^[14, 25-28]为研究对

象,采用第一性原理对其原子和电子结合特性进行了计算,并分析了其光谱选择性吸收机理。表1为不同体系原子优化后的晶格参数,所有计算都基于此优化值进行。

表1 不同体系原子晶胞的几何优化结果

Table 1 Geometric optimization results of atomic unit cells in different systems

Model	$a / (10^{-10} \text{ m})$	$b / (10^{-10} \text{ m})$	$c / (10^{-10} \text{ m})$	Cell volume / (10^{-30} m^3)
WTi	4.546	4.546	4.546	93.974
Cr ₂ O ₃	4.582	4.582	14.696	267.211
TiN	4.246	4.246	4.246	76.551

图1为计算得到的WTi、Cr₂O₃和TiN的能带结构图,其中虚线代表布里渊区的点,实线代表费米能级(绝对零度下电子的最高能级)。从图1(a)可以看出,WTi能带中价带与导带重叠,价带底上移至费米能级附近,同时与W相比能带整体变窄变密。这些现象表明WTi为导体材料,掺入元素Ti的3d态电子与W中的5d态电子之间因电子能量过高具有极强的相互作用,增强了电子局域性。

由于电子的能量差较大,故Cr₂O₃的电子结构与WTi存在明显的差异。如图1(b)所示,Cr₂O₃能带中的费米能级向价带方向发生明显的偏移,带隙值为2.29 eV。Cr₂O₃为p型半导体材料^[29],该类型半导体中空穴浓度较高,有利于更多光生载流子的形成和迁移,故Cr₂O₃中的光吸收机制不仅有带间吸收,还存在载流子吸收作用。

然而,TiN与Cr₂O₃中原子核对电子约束力的强弱不同,从而导致电子结构截然不同。从图1(c)可知,TiN的价带也穿过费米能级,但能带较宽较稀,同时价带顶和导带底分别位于布里渊区的R点和G点,为间接带隙,带隙仅为0.29 eV。可以看出,TiN的电子局域性较弱,促进了自由载流子的光吸收,且TiN中带间跃迁也更容易发生。

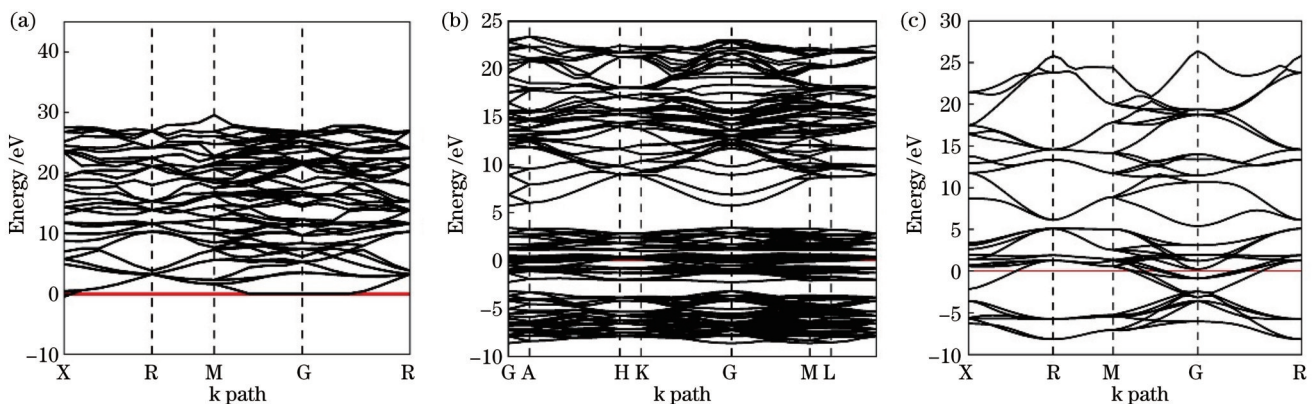


图1 能带结构图。(a) WTi;(b) Cr₂O₃;(c) TiN
Fig. 1 Diagram of band structure. (a) WTi; (b) Cr₂O₃; (c) TiN

图 1 中能带密集,难以直接通过能带结构图解释不同能级的性质和贡献。因此,计算了图 2 所示的 WTi、Cr₂O₃和 TiN 的态密度,给出了能带结构中各电子态的分布,y 方向的点划线表示费米能级。从图 2 (a)可以发现:WTi 价带处能量最小的峰出现在 -11.6 eV 附近,主要由 W 的 4f 态和 Ti 的 3d 态贡献;-1~20 eV 能量范围中 W 和 Ti 的 d 轨道存在着强烈的轨道杂化,对应 WTi 原子的强金属性。

与金属原子 d 轨道相比,O 原子的 s 轨道和 p 轨道的电子能量较低。在图 2(b)中,Cr₂O₃价带处能量最小的峰出现在 -19.6 eV 处,主要由 O 的 2s 态和 2p 态,以及 Cr 的 3d 态贡献。-10~10 eV 能量范围内 O 原子 2p 轨道和 Cr 的 3d 轨道之间也存在强烈的轨道杂化,体现出共价性特征。Cr₂O₃中各杂化峰展宽,电子态密度分布的局域性较弱,具有一定的离子性特征。

图 2(c)为 TiN 态密度图,其中 E_T为赝能隙。在 -4~0 eV 能量范围内,Ti 原子的 d 轨道与 N 原子的 2p 轨道间存在着强烈的轨道杂化,金属原子的贡献明显小于 N 原子的 2p 轨道,也对应了 Ti-N 键的共价性特征。态密度的赝能隙出现在 -2.28 eV 处,赝能隙左

右侧的电子结构性性质差异明显,表现出材料的金属性。此外,赝能隙还能直接反映体系中成键的共价性强弱。图 2(c)中赝能隙较宽,表明 TiN 中成键不仅具有金属性,还体现出了较强的共价性。

有研究表明^[30],态密度中峰的展宽越明显,能带越宽,说明处于这个带中的电子有效质量越小,非局域的程度越大,组成这条能带的原子轨道扩展性越强。当与光子作用时,低能级中的电子吸收光子会跃迁到高能级中,从而产生电子-空穴对,即光生载流子,光生载流子的有效质量与平均迁移速率的关系为

$$\nu = \frac{hk}{m^*}, \quad (4)$$

式中:m*为光生载流子的有效质量;k为波矢大小;h为约化普朗克常数;ν为光生载流子的平均迁移速率。由式(4)可得,电子的有效质量越大,能带越窄,表明这条能带的电子局域程度越大,光生载流子的平均迁移速率越慢。反之,电子的有效质量越小,所产生的光生载流子的有效质量也越小,则光生载流子的平均迁移速率越快,有利于促进电子和空穴的扩散,增强对光子的吸收作用。同时,结合图 1 和图 2 可以得出,氮化物 TiN 具有较好的自由载流子吸收效果。

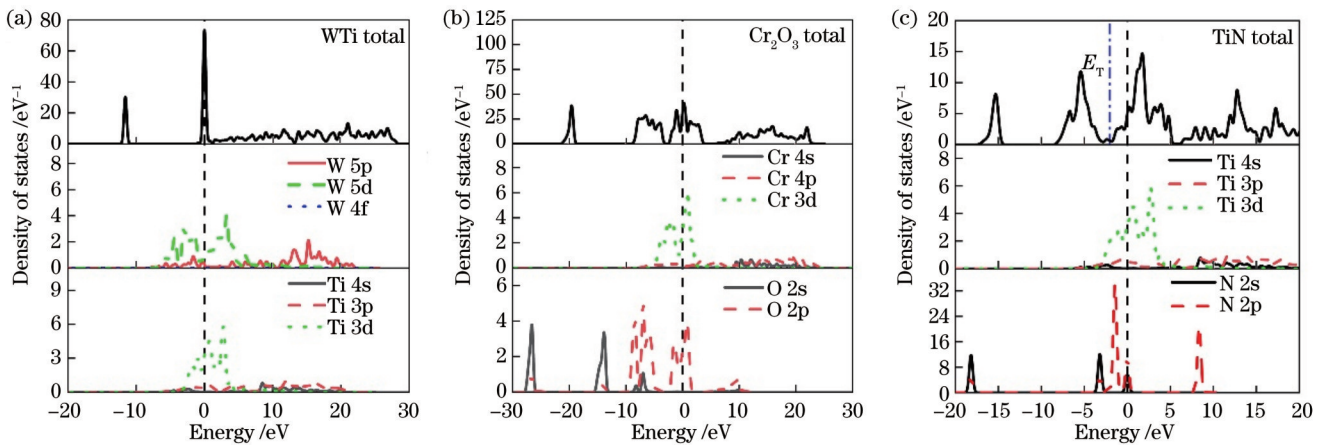


图 2 态密度图。(a) WTi;(b) Cr₂O₃;(c) TiN

Fig. 2 Diagram of density of states. (a) WTi;(b) Cr₂O₃;(c) TiN

通过以上计算结果可以看出,双金属 WTi 中成键类型与金属相似,仍以金属键为主,但双金属中不同类型金属原子之间强烈的轨道杂化形成了少量较牢固的共价键,使得 WTi 原子不仅继承了金属良好的导电性和吸光性能,还改善了高温下的热稳定性。双金属体系中的强金属性导致电子局域性较强,减缓了电子和空穴的扩散。因此,双金属原子的光吸收机制以表面等离子体激元共振为主,同时存在部分自由载流子吸收作用。

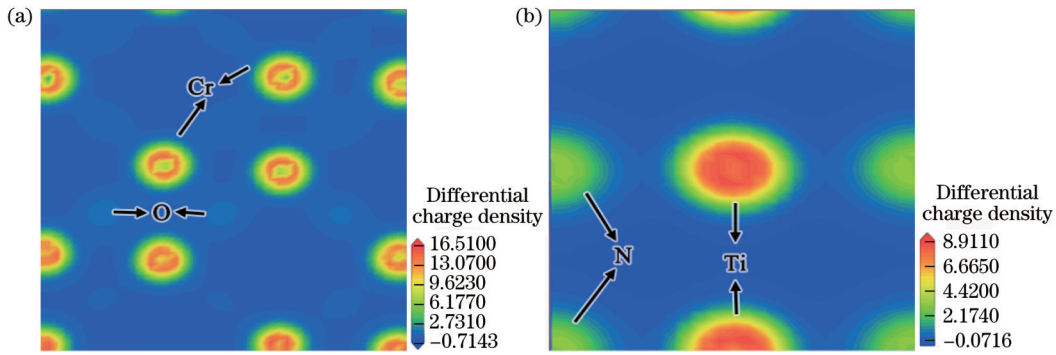
氧化物 Cr₂O₃和氮化物 TiN 的电子结构分别具有共价性、金属性和离子性特征,多样的电子结构使光学性能更加复杂。差分电荷密度图能清楚有效地表征出原子组成体系后,各原子附近电子的分布情况,并可作

为判断原子间成键类型的依据。图 3 给出了 Cr₂O₃和 TiN 的差分电荷密度图。可以看到:Cr 原子与 O 原子电荷密度差值大,电子云重叠部分较少;Ti 原子与 N 原子之间电荷密度接近,原子相交的位置均存在明显的电子云重叠,表明 TiN 具有更强的共价性。

各体系原子中能带结构和电荷分布的不同使其光学性质也存在较大的差异。对材料光学性质的研究离不开介电函数,固体材料的介电函数^[31]可以表示为

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega), \quad (5)$$

式中:ω为频率;ε₁(ω)为介电函数的实部;ε₂(ω)为介电函数的虚部。ε₂(ω)与材料的光学性质直接相关,结合 Kramers-Kroning 色散关系和电子跃迁的规律推导出

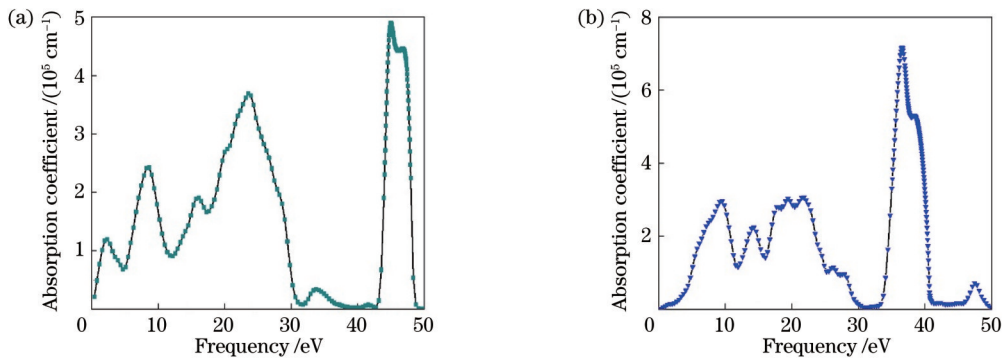
图3 差分电荷密度图。(a) Cr_2O_3 ; (b) TiNFig. 3 Diagram of differential charge density. (a) Cr_2O_3 ; (b) TiN

材料吸收系数的数学表达式^[32]为

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \omega \left\{ \left[\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega) \right]^{1/2} - \varepsilon_1(\omega) \right\}^{1/2}. \quad (6)$$

图4给出了 Cr_2O_3 、TiN吸收系数随光子能量的变化曲线。结合图1得到的 Cr_2O_3 、TiN带隙分别为2.29 eV和0.29 eV。从图4(b)可以发现,TiN吸收光

谱曲线的峰值整体偏大,表明TiN中载流子吸收较强。在图4(a)中, Cr_2O_3 吸收光谱中第一个长波方向的吸收峰位于2.09 eV(592.82 nm)处。该处光子能量低于电子跃迁所需要的最低能量,表明 Cr_2O_3 中不仅能通过电子跃迁吸收光子,还存在明显的激子吸收现象^[33]。

图4 吸收系数曲线。(a) Cr_2O_3 ; (b) TiNFig. 4 Absorption coefficient curves. (a) Cr_2O_3 ; (b) TiN

结合上述计算结果可以看出, Cr_2O_3 的共价键性较弱,体系稳定性较差。因此,在高温下受热运动与高离子键性双重作用的影响,分子振动频率加快,导致红外截止波长向短波方向移动,限制了氧化物陶瓷涂层在高温下的应用^[34-36]。氧化物 Cr_2O_3 中存在明显的禁带,带隙较小,因此在常温下的光吸收效应以电子跃迁的方式为主,并在低能量光子区中存在激子吸收现象。在高温下,由于晶体体积膨胀,原子间距增大,禁带宽度进一步增大,故跃迁吸收效果会减弱,而热运动的加剧增强了晶格振动和表面等离子体激元共振效应。

氮化物TiN能带结构中带隙仅为0.29 eV,具有类似过渡金属的导电性质、光学性能和高载流子浓度。能带带宽大,电子离域性较强,有助于电子和空穴的扩散,载流子吸收作用得到增强。过渡金属Ti的d轨道与N原子的s轨道和p轨道产生轨道杂化时形成的价键具有共价性和类金属性质,引起了独特的本征吸收现象^[37],提升了体系的稳定性。类金属性质激发并增

强了TiN颗粒的自由载流子吸收和等离子体共振,丰富了TiN纳米颗粒的光吸收机制。

3.2 金属陶瓷光热转换涂层的光吸收行为及微结构构筑

金属陶瓷光热转换涂层的光吸收行为不仅与纳米颗粒的含量有关,还受纳米颗粒尺寸、分布特征的影响。由上述计算结果可知,TiN、 Cr_2O_3 体系中轨道杂化后产生的较强共价性有助于体系保持稳定,更适合在高温下服役。大量实验^[25, 38]也证明,它们不仅具有优异的吸光性能,还在高温下表现出良好的热稳定性。因此,针对TiN和 Cr_2O_3 纳米颗粒,从尺寸、分布两个角度进行光吸收行为的理论研究。

在高温下服役时纳米颗粒的大小易发生变化,引起颗粒周围电磁场发生变化,从而导致颗粒本身光吸收方式发生改变。因此,基于FDTD模拟计算方法,给出了不同半径纳米颗粒的电场云分布图,如图5所示。可以看出,TiN、 Cr_2O_3 纳米颗粒的高电场强度区

域都位于颗粒边缘,尤其是纳米颗粒的尖端区域,但随着粒径的增大,纳米颗粒的高电场强度区域也明显由

颗粒内部和表面向外部移动,表明在入射光的作用下大尺寸的纳米颗粒表面处电子与光子作用更强烈。

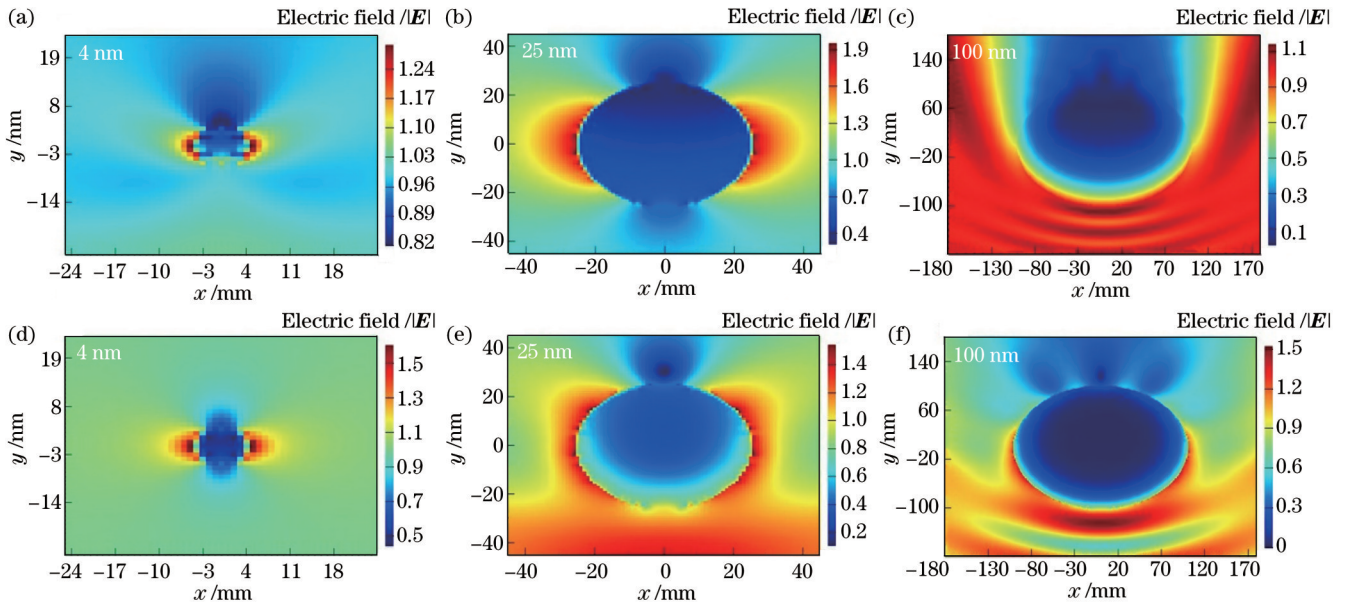


图 5 不同半径纳米颗粒电场分布图。(a) TiN;(b) Cr₂O₃

Fig. 5 Electric field distributions of nanoparticles with different radii. (a) TiN;(b) Cr₂O₃

同理,纳米颗粒尺寸的增大对其光学性能有着不可逆的影响。图 6 给出了 TiN 和 Cr₂O₃ 不同尺寸纳米颗粒的消光光谱。可以看出,随着纳米颗粒尺寸的增大,TiN 与 Cr₂O₃ 纳米颗粒消光光谱曲线都向着长波方向移动且强度峰值明显提高,不同体系的颗粒在长大的过程中都表现出吸收作用减弱和散射作用增强的趋势。因此,在纳米颗粒长大的过程中,小尺寸的纳米颗粒在光热转换过程中总是以对光的吸收作用为主,大尺寸的纳米颗粒则以较强的散射作用为主,从而增强纳米颗粒间的相互作用,提升吸光性能。

此外,金属陶瓷涂层中纳米颗粒的分布也与涂层整体的吸收效果紧密相关。实际涂层内部微观结构通常是无序的^[8],忽略了不同大小颗粒的吸光特性。因此,为了合理利用不同尺寸颗粒各自的吸光优势,提出了分层化纳米颗粒的构筑策略,如图 7(a)所示。图 7 给出了三种不同纳米颗粒分布方式的三维模型,并分别计算了这三种构筑的电场云分布图,如图 8(a)~(c)所示。可以看出,在同样波长的入射光照射下,分层化结构下纳米颗粒间的电场强度更大,且在分层化构筑中不同粒径纳米颗粒间电场强度明显高于同粒径,表明分层化分布和不同粒径颗粒的各自优势能增强颗粒间电子的相互作用,进而增强对光子的束缚。图 8 (d)、(e)为 TiN 和 Cr₂O₃ 三种不同模型构筑后的消光光谱曲线,分层化结构都表现出比随机分布更高的消光强度。与同粒径相比,不同粒径具有更好的吸收限和消光效果,尤其对于长波范围,表明不同粒径颗粒的分层化构筑能最大程度地提升涂层的光吸收性能。

可以看出,不同粒径纳米颗粒的分层化分布不仅增强了单个颗粒的吸光效果,还有利于大小不一的颗粒发挥各自的吸光优势,从而提升涂层的光吸收效果。基于此,设计并制备了 Cr/AlCrN/AlCrON/AlCrO 多层金属陶瓷光热转换涂层,对涂层的光学性能、微观组织和热稳定性进行了研究。图 9 为 500 °C、大气条件下不同时效处理后 AlCrON 基光热转换涂层的反射光谱曲线。可以看到,时效处理后的涂层在 0.3~2.5 μm 波段的反射率均发生了不同幅度的下降,而在 2.5~25.0 μm 波段中的反射率略有上升。0.3~2.5 μm 和 2.5~25.0 μm 波段的反射率反比于吸收率和发射率,表明时效处理 1000 h 后涂层的光学性能并未发生衰减,选择吸收性能反而得到了增强。表 2 为计算得到的具体的光学性能。可以看出,涂层在沉积态时光学性能优异,具有 0.901 的吸收率,发射率只有 0.184。在 500 °C、大气条件下时效处理 1000 h 后,吸收率提升到 0.914,发射率保持在 0.198。此外,涂层的失效标准(PC)值始终远小于失效标准 0.05,体现出了优秀的热稳定性。

对于纳米复合光热转换涂层,热稳定性主要指纳米颗粒在高温下抵抗晶粒长大和团聚等不稳定行为的能力,对光学性能的稳定具有相当重要的意义。大量研究表明,高温容易促使金属陶瓷光谱选择性吸收涂层中纳米粒子的长大和团聚,进而导致涂层光学性能发生不可逆的退化,如 Tsai 等^[8]在不锈钢衬底上沉积了 CrN(H)/CrN(L)/CrON/Al₂O₃ 结构的光谱选择性涂层,该涂层在 500 °C 退火后发生明显的颗粒长大和

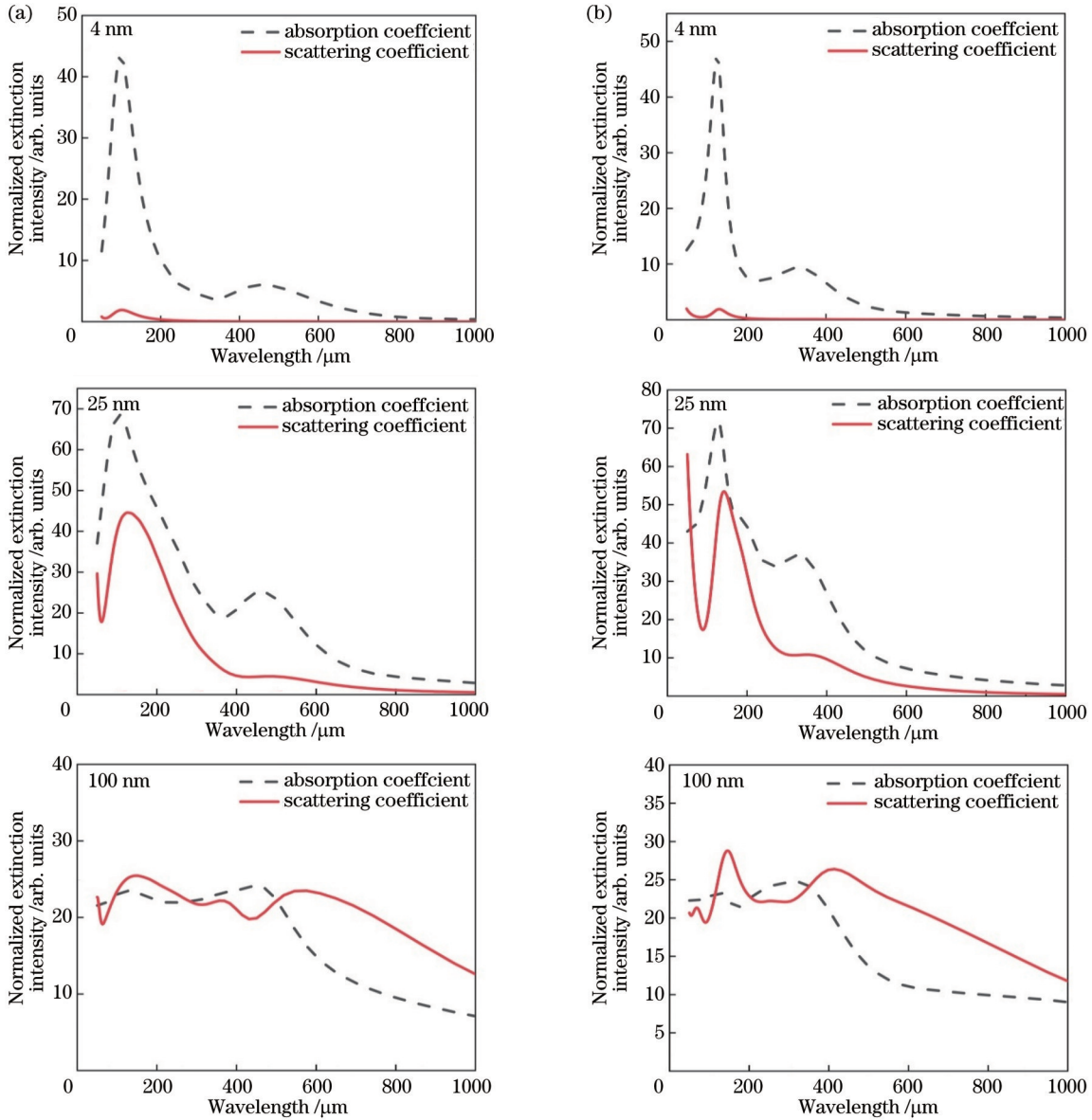


图 6 不同晶粒尺寸下氧化物和氮化物的消光光谱。(a) TiN;(b) Cr₂O₃

Fig. 6 Extinction spectra of oxides and nitrides with different grain sizes. (a) TiN;(b) Cr₂O₃

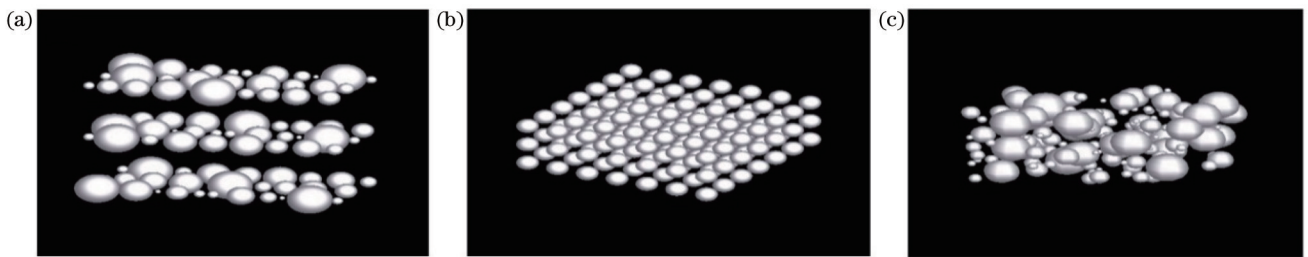


图 7 结构示意图。(a)不同粒径分层化;(b)同粒径分层化;(c)不同粒径随机分布

Fig. 7 Structural diagram. (a) Stratification with different particle sizes; (b) stratification with same particle size; (c) random distribution with different particle sizes

氧化现象,造成光谱性能显著降低。然而,本文中制备的 AlCrON 基光热转换涂层在长时间高温的退火过程中出现了选择吸收性能变好的特殊情况。结合涂层的光学性能与涂层的成分和结构的相关性,对时效处理

后涂层的化学成分和微观结构进行了分析。图 10 是时效处理前后吸收层截面中各元素成分的分布图和能量色散 X 射线光谱仪 (EDS) 线扫描图。可以看到,时效处理前后各膜层内的元素组成保持稳定,但在层间

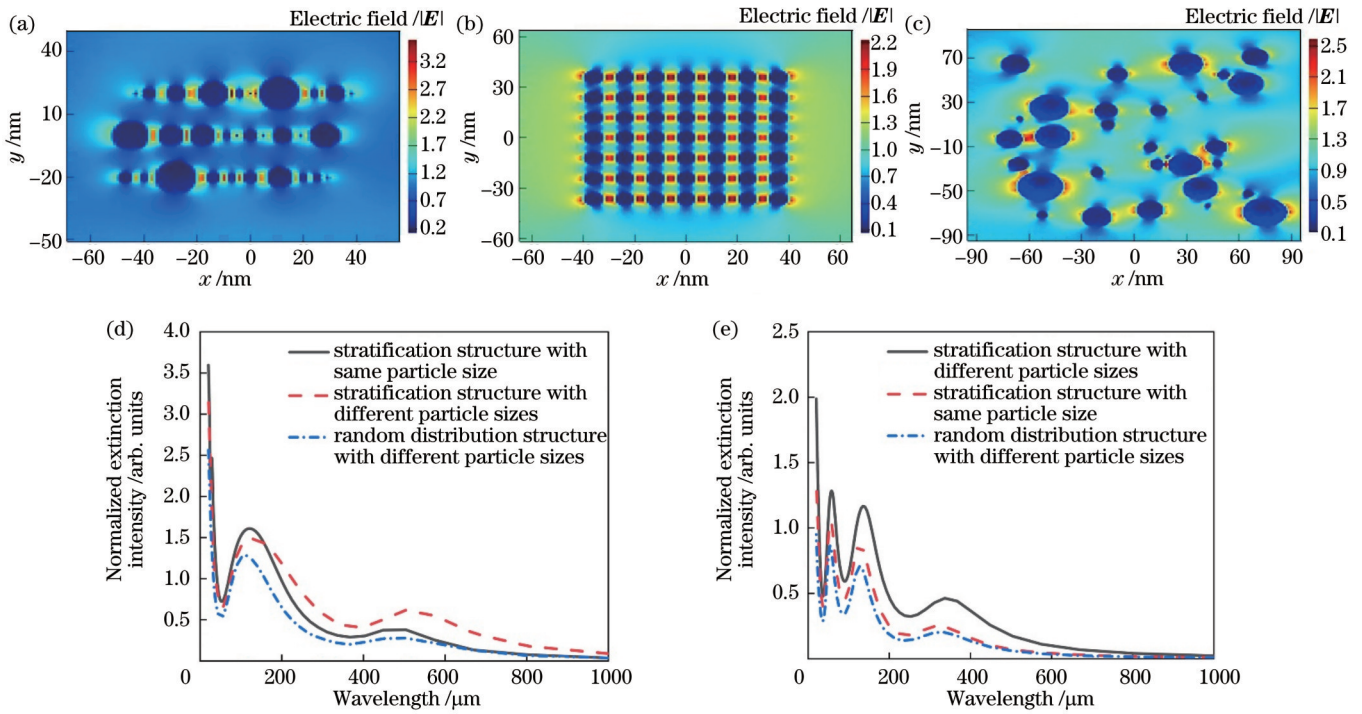


图 8 纳米颗粒电场云分布图和消光光谱。(a)不同粒径分层化结构的电场云分布;(b)同粒径分层化结构的电场云分布;(c)不同粒径随机分布结构的电场云分布;(d) TiN的消光光谱;(e) Cr₂O₃的消光光谱

Fig. 8 Electric field cloud distributions and extinction spectra of nanoparticles. (a) Electric field cloud distribution of stratification structure with different particle sizes; (b) electric field cloud distribution of stratification structure with same particle size; (c) electric field cloud distribution of random distribution structure with different particle sizes; (d) extinction spectra of TiN; (e) extinction spectra of Cr₂O₃

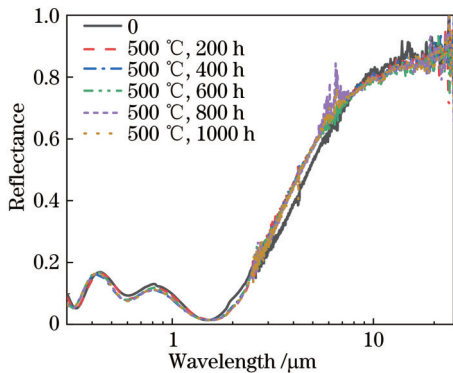


图 9 AlCrON 金属陶瓷基涂层 500 °C 下时效不同时间的光谱曲线

Fig. 9 Spectral curve of AlCrON cermet-based coating aged at 500 °C for different times

界面处元素成分变化明显,进而可以清晰地辨别涂层的多层结构。

在此基础上,对时效处理后的涂层进行了扫描电子显微镜(SEM)测试,以便更加准确地分析其化学成分对热稳定性的影响。图 11 是时效处理后涂层截面中各元素的 EDS 面扫描图。可以发现,Al 元素更倾向于分布在纳米颗粒的外围,即 Al 原子容易在时效处理过程中从纳米颗粒的内部通过偏析转移到表面,这种特殊的偏析已被证明能够有效地改善纳米颗粒的热稳

表 2 长时间退火过程中的涂层吸收率、发射率和 PC 值
Table 2 Absorptivity, emissivity and PC value of coating during long-term annealing

Holding time / h	α	ϵ	α/ϵ	PC
0	0.901	0.184	4.897	
200	0.908	0.194	4.676	-0.0019
400	0.914	0.196	4.661	-0.0070
600	0.911	0.202	4.510	-0.0010
800	0.914	0.196	4.670	-0.0072
1000	0.914	0.198	4.621	-0.0061

定性^[39-40]。在本实验中,纳米颗粒内部偏析出的 Al 原子还有利于抑制过渡金属氮化物颗粒的长大和团聚,从而提高吸收层中 AlCrN 和 AlCrON 组织的热稳定性。同时,从图 11 中可以看到,涂层中的 Al、Cr 含量基本保持不变,但减反射层中 O 含量明显上升,说明时效处理过程中 O 元素扩散到了涂层的内部,引起减反射层和吸收层化学成分的变化,进而影响涂层的光学性能,这是涂层吸收率出现增大后又减小现象的原因之一。

为了进一步揭示 AlCrON 基光热转换涂层热稳定性改善的原因,对该涂层的微观结构组成进行了 TEM 表征,得到的结果如图 12 所示。从图 12(a)中可以清

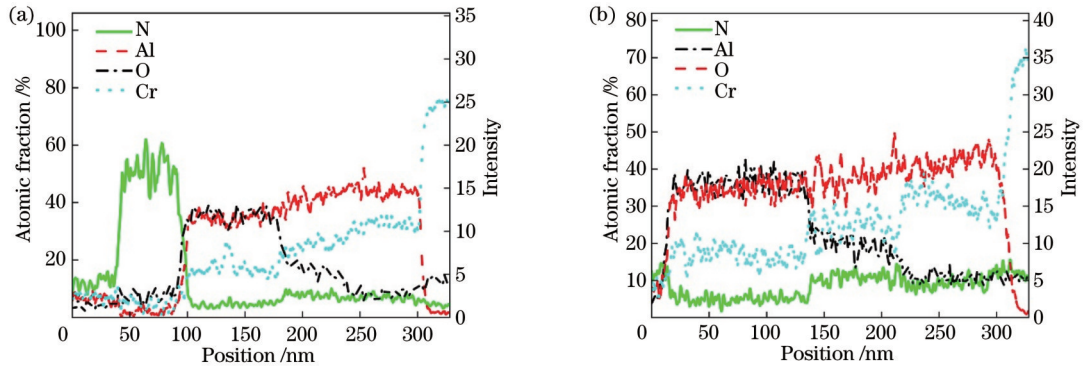


图 10 涂层截面中各元素成分分布图和 EDS 线扫描图。(a)时效处理前;(b)时效处理后

Fig. 10 Distribution and EDS line scan of elemental components in coating section. (a) Before aging treatment; (b) after aging treatment

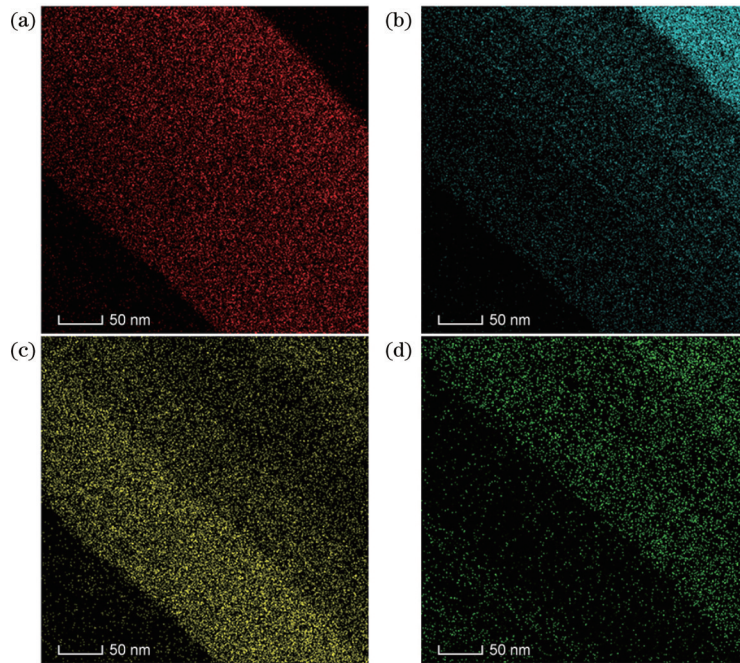


图 11 时效处理后涂层截面中各元素的 EDS 面扫描图。(a) Al;(b) Cr;(c) O;(d) N

Fig. 11 EDS surface scan of each element in coating section after aging treatment. (a) Al; (b) Cr; (c) O; (d) N

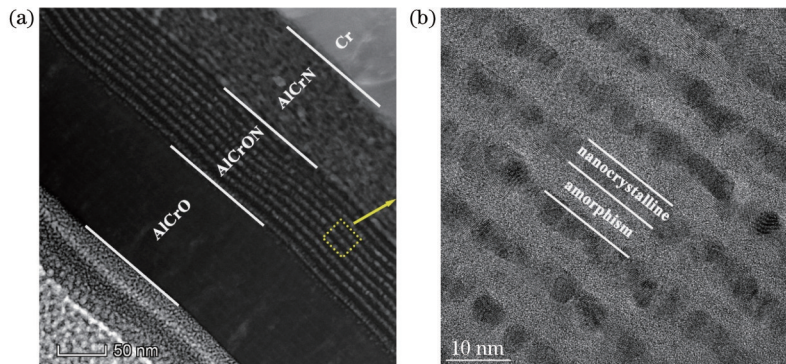


图 12 AlCrON 金属陶瓷基涂层的 TEM 图。(a)暗场像;(b)高分辨率透射电子显微镜图

Fig. 12 TEM diagram of AlCrON cermet-based coating. (a) Dark field image; (b) high resolution transmission electron microscopy image

楚地分辨出涂层的 4 层结构,由外及内分别为 AlCrO、AlCrON、AlCrN 和 Cr,层间分界明显,且没有明显缺

陷。从图 12(b)中可以看出,AlCrON 吸收层内的纳米颗粒不仅排列整齐,其与非晶所形成的分层化结构也

清晰可见,这也与图 10 中元素成分在 130~220 nm 范围内出现的锯齿状波动相对应。这种特殊结构既有助于抑制纳米颗粒在高温下的快速长大和团聚,也能够通过纳米晶和非晶的协同作用增强对光的吸收作用,同时提升了涂层的热稳定性和光学性能,更为日后高温太阳能选择性吸收涂层的工程应用提供了新思路。

4 结 论

从理论上研究了双金属、氧化物和氮化物的晶体结构和电子特性对其选择吸收特性的影响。结果表明,相同化合物类型的晶格参数相差不大,但元素组成的不同对其电子特性有着相当不同的影响。此外,还研究了金属陶瓷涂层的光吸收行为,并对 AlCrON 基涂层进行了微结构构筑。得到的主要结论如下。

1) 双金属原子因产生了有利于共价键形成的轨道杂化,一方面使其在继承了金属良好光学性能的同时,还形成了强共价性的键,有利于涂层热稳定性的改善。另一方面,轨道杂化导致电子局域性增强,不利于自由载流子吸收,使双金属原子的吸收机制更偏向于表面等离子体激元共振和本征吸收。

2) 氧化物原子同时具备共价性、离子性和忽略不计的金属性,但原子间键长变化较多,键长增大会降低共价键性、增强离子性,不利于系统的稳定性,还会减弱电子跃迁对光吸收的效果,导致材料的红外截止波长蓝移。此外,氧化物原子在高温下因受到晶体长大、热运动等因素的影响,禁带宽度增大,进而使电子跃迁更困难。

3) 氮化物原子具有一定的金属性和强烈的共价性,相较于氧化物,晶体结构更加稳定,并且费米能级附近存在较多的自由电子,说明具有良好的金属导电性质,从而使氮化物原子可吸收光子的波长范围更广。不仅如此,过渡金属与 N 原子结合会形成强共价性的键,产生的独特的本征吸收更有利于对其光学性能的调控。

4) 结合 FDTD 模拟结果可得,纳米颗粒尺寸的适当增大有助于增强表面等离子体共振效应,增强吸光作用,使消光光谱曲线强度增强并红移,与 AlCrON 金属陶瓷基光热转换涂层经 500 °C 时效处理后光学性能的变化趋势相符合,但纳米颗粒尺寸过大会减弱吸光作用,散射作用增强并占据主导地位。因此,为了充分利用不同尺寸颗粒各自的吸光特性,提出了纳米颗粒分层化的构筑策略,从而极大地增强了颗粒间的相互作用,有效地提升了涂层的消光性能。

5) 基于模拟结果,设计并制备出了 Cr/AlCrN/AlCrON/AlCrO 金属陶瓷涂层,通过 SEM 和 TEM 表征对涂层化学成分和微观结构进行了分析。结果表明,AlCrON 金属陶瓷涂层中微观结构呈现明显的纳米晶-非晶分层化的复合结构。该涂层在制备态时吸收率可达 0.901,发射率低至 0.184。在 500 °C、大气条

件下时效处理 1000 h 后,吸收率增大到 0.914,发射率先增大后减小到 0.198,且 PC 值始终远小于失效标准,体现出良好的光学性能和优异的热稳定性,可以满足高温太阳能光谱选择性吸收涂层工程应用的要求。

参 考 文 献

- [1] Bello M, Shanmugan S. Achievements in mid and high-temperature selective absorber coatings by physical vapor deposition (PVD) for solar thermal Application: a review[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 839: 155510.
- [2] Ibrahim K, Taha H, Rahman M M, et al. Solar selective performance of metal nitride/oxynitride based magnetron sputtered thin film coatings: a comprehensive review[J]. *Journal of Optics*, 2018, 20(3): 033001.
- [3] Tervo E J, Steiner M A. Semiconductor-dielectric-metal solar absorbers with high spectral selectivity[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 240: 111735.
- [4] Grosjean A, Soum-Glaude A, Thomas L. Influence of operating conditions on the optical optimization of solar selective absorber coatings[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 230: 111280.
- [5] 陈飞, 桂清华. 太阳能真空管作为吸收体的复合抛物聚光器的无间隙漏光损失研究[J]. *光学学报*, 2022, 42(2): 0208001.
- [6] Chen F, Gui Q H. Non-gap loss of compound parabolic concentrator with solar vacuum tube as absorber[J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(2): 0208001.
- [7] Cao F, McEnaney K, Chen G, et al. A review of cermet-based spectrally selective solar absorbers[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(5): 1615-1627.
- [8] Atkinson C, Sansom C L, Almond H J, et al. Coatings for concentrating solar systems: a review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 45: 113-122.
- [9] Tsai T K, Li Y H, Fang J S. Spectral properties and thermal stability of CrN/CrON/Al₂O₃ spectrally selective coating[J]. *Thin Solid Films*, 2016, 615: 91-96.
- [10] Moon J, Lu D, VanSaders B, et al. High performance multi-scaled nanostructured spectrally selective coating for concentrating solar power[J]. *Nano Energy*, 2014, 8: 238-246.
- [11] Zheng L Q, Zhou F Y, Zhou Z D, et al. Angular solar absorptance and thermal stability of Mo-SiO₂ double cermet solar selective absorber coating[J]. *Solar Energy*, 2015, 115: 341-346.
- [12] Wang X Y, Gao J H, Hu H B, et al. High-temperature tolerance in WTi-Al₂O₃ cermet-based solar selective absorbing coatings with low thermal emissivity[J]. *Nano Energy*, 2017, 37: 232-241.
- [13] Liu H D, Wan Q, Lin B Z, et al. The spectral properties and thermal stability of CrAlO-based solar selective absorbing nanocomposite coating[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 122: 226-232.
- [14] Nuru Z Y, Arendse C J, Mongwaketsi N, et al. Effects of substrate temperatures on the thermal stability of Al₂O₃/Pt/Al_xO_y multilayered selective solar absorber coatings[J]. *Renewable Energy*, 2015, 75: 590-597.
- [15] Khamlich S, Ismail F, Schouw M, et al. Photo-thermal conversion efficiency of spectrally selective Cr₂O₃/Cr/Cr₂O₃ multilayered solar absorber[EB/OL]. (2021-02-08)[2022-05-08]. https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=3740748.
- [16] Pang X M, Zhou F L. Thermostability and weatherability of TiN/TiC-Ni/Mo solar absorption coating by spray method-laser cladding hybrid deposition[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2020, 127: 105983.
- [17] 王璿, 李春梅, 敖靖, 等. IVB 族过渡金属氮化物弹性与光学

- 性质研究[J]. 物理学报, 2013, 62(8): 087102.
- Wang J, Li C M, Ao J, et al. Elastic and optical properties of IVB group transition-metal nitrides[J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(8): 087102.
- [17] Nejati M R, Fathollahi V, Asadi M K. Computer simulation of the optical properties of high-temperature cermet solar selective coatings[J]. Solar Energy, 2005, 78(2): 235-241.
- [18] 舒昭鑫, 张益军, 王兴超, 等. 反位缺陷对 K_2CsSb 光阴极光电性质的影响[J]. 光学学报, 2021, 41(12): 1216001.
- Shu Z X, Zhang Y J, Wang X C, et al. Effect of antisite defects on photoelectric properties of K_2CsSb photocathode[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(12): 1216001.
- [19] 潘赛虎, 于航, 赵云平, 等. 金属纳米颗粒的导入对顶发射 OLED 光取出影响的 FDTD 模拟与研究[J]. 光学学报, 2022, 42(9): 0916001.
- Pan S H, Yu H, Zhao Y P, et al. FDTD simulation and study on effect of metal nanoparticle introduction on light extraction of top-emitting OLED[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(9): 0916001.
- [20] Kim J, Lee G J, Park I, et al. Finite-difference time-domain numerical simulation study on the optical properties of silver nanocomposites[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2012, 12(7): 5527-5531.
- [21] Willets K A, Van Duyne R P. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing[J]. Annual Review of Physical Chemistry, 2007, 58: 267-297.
- [22] Wang X B, Zhang X M, Li Q Y, et al. Spectral properties of AlCrNO-based multi-layer solar selective absorbing coating during the initial stage of thermal aging upon exposure to air[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 188: 81-92.
- [23] Schuller J A, Barnard E S, Cai W S, et al. Plasmonics for extreme light concentration and manipulation[J]. Nature Materials, 2010, 9(3): 193-204.
- [24] Zayats A V, Smolyaninov I I, Maradudin A A. Nano-optics of surface plasmon polaritons[J]. Physics Reports, 2005, 408(3/4): 131-314.
- [25] Guler U, Ndukaife J C, Naik G V, et al. Local heating with lithographically fabricated plasmonic titanium nitride nanoparticles[J]. Nano Letters, 2013, 13(12): 6078-6083.
- [26] Gui L L, Bagheri S, Strohfeldt N, et al. Nonlinear refractory plasmonics with titanium nitride nanoantennas[J]. Nano Letters, 2016, 16(9): 5708-5713.
- [27] Barshilia H C, Selvakumar N, Rajam K S, et al. TiAlN/TiAlON/ Si_3N_4 tandem absorber for high temperature solar selective applications[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(19): 191909.
- [28] Fugger M, Plappert M, Schaeffer C, et al. Comparison of WTi and WTi(N) as diffusion barriers for Al and Cu metallization on Si with respect to thermal stability and diffusion behavior of Ti[J]. Microelectronics Reliability, 2014, 54(11): 2487-2493.
- [29] Zekaik A, Benhebal H, Benrabah B. Synthesis and characterization of Cu doped chromium oxide (Cr_2O_3) thin films [J]. High Temperature Materials and Processes, 2019, 38 (2019): 806-812.
- [30] Yang X G, Liu R, Lei Y, et al. Dual influence of reduction annealing on diffused hematite/FTO junction for enhanced photoelectrochemical water oxidation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(25): 16476-16485.
- [31] Zhou Y H, Peng Z B, Chen Y D, et al. First-principles study of the electronic, optical and transport of few-layer semiconducting MXene[J]. Computational Materials Science, 2019, 168: 137-143.
- [32] Berdiyrov G R, Madjet M E. Structural, electronic transport and optical properties of functionalized quasi-2D TiC_2 from first-principles calculations[J]. Applied Surface Science, 2016, 390: 1009-1014.
- [33] Zhu W H, Xiao J J, Xiao H M. Density functional theory study of the structural and optical properties of lithium azide[J]. Chemical Physics Letters, 2006, 422: 117-121.
- [34] Signore M A, Sytchkova A, Rizzo A. Sputtering deposition and characterization of tandem absorbers for photo-thermal systems operating at mid temperature[J]. Optical Materials, 2011, 34(1): 292-297.
- [35] Ding D W, Wu H D, Yu X J. Air-stable $NiFeCrO_x$ selective absorber for mid-to-high temperature application[J]. Solar Energy, 2015, 113: 43-47.
- [36] Tang L, Cao F, Li Y, et al. High performance mid-temperature selective absorber based on titanium oxides cermet deposited by direct current reactive sputtering of a single titanium target[J]. Journal of Applied Physics, 2016, 119(4): 045102.
- [37] Meng J P, Liu X P, Fu Z Q, et al. Optical design of Cu/ $Zr_{0.2}AlN_{0.8}/ZrN/AlN/ZrN/AlN/Al_{34}O_{62}N_4$ solar selective absorbing coatings[J]. Solar Energy, 2017, 146: 430-435.
- [38] Barshilia H C, Selvakumar N, Rajam K S, et al. Structure and optical properties of pulsed sputter deposited $Cr_xO_y/Cr/Cr_2O_3$ solar selective coatings[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103(2): 023507.
- [39] Chookajorn T, Murdoch H A, Schuh C A. Design of stable nanocrystalline alloys[J]. Science, 2012, 337(6097): 951-954.
- [40] Wu X B, You Y W, Kong X S, et al. First-principles determination of grain boundary strengthening in tungsten: dependence on grain boundary structure and metallic radius of solute[J]. Acta Materialia, 2016, 120: 315-326.

Effect of Nanoparticles on Solar Selective Absorbing Characteristics of Cermet Coatings for Photothermal Conversion

Yuan Xiaopeng¹, Kang Yabin¹, Wang Xiaobo², Li Kewei^{1*}, Gong Dianqing¹, Cheng Xudong³

¹College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China;

²Department of Physics and Electronic Engineering, Jinzhong University, Jinzhong 030619, Shanxi, China;

³State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Progressing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China

Abstract The cermet-based solar selective absorbing coatings consisting of metal nanoparticles and ceramic matrices are the most widely used photothermal conversion coatings. However, these coatings cannot function at high temperatures for a long time due to the insufficient thermal stability of metal nanoparticles. Various methods, including element alloying, the method of covering the metal nanoparticles with a passivation layer, and the method of substituting metal nanoparticles with oxide/nitride nanoparticles, have been proposed to improve the thermal stability of nanoparticles in cermet coatings. As the method of covering the metal nanoparticles with a passivation layer is not suitable for large-scale production, the approaches by alloying or substituting the metal nanoparticles with oxide/nitride nanoparticles as light absorption components offer huge development potential. It is worth noting that the detailed spectral selective absorption mechanisms for different particles, such as bimetallic, oxide, and nitride nanoparticles, are still lacking sufficient research. Therefore, we employ the first principle calculation and finite-difference time-domain (FDTD) simulation to investigate the effect of band structure, binding, and distribution of nanoparticles on the solar selective absorbing characteristics of cermet coatings for photothermal conversion. Furthermore, we propose a new strategy to enhance the thermal stability of cermet coatings while retaining the selective absorption performance.

Methods The light absorption principle of metal nanoparticles is localized surface plasmon resonance. To be specific, the free electrons on the metal surface turn into heat energy via non-radiative dissipation under the influence of external electromagnetic fields. The substantial orbital hybridization of bimetallics alters the electrical structure significantly. Meanwhile, oxides and nitrides contain metallic bonds, ionic bonds, and covalent bonds. The energy band structure is significantly different from that of metal nanoparticles, which can show metallicity and dielectric properties. Moreover, the size and distribution of nanoparticles can influence the performance of the photothermal conversion coating as the particle size of the nanoparticles in the cermet is much smaller than the incoming wavelength. The electronic structures and energy bands of WTi, Cr₂O₃, and TiN are estimated and analyzed by the first principle in this study. The electron redistribution inside WTi, Cr₂O₃, and TiN is calculated with conventional electronic properties such as differential charge density and electronic density of states, as well as the bonding state between constituent atoms. In this way, we reveal the photothermal conversion mechanism of cermet coatings with various types of nanoparticles as light-absorbing components. On this basis, the FDTD simulation is used to simulate the effect of nanoparticle distribution characteristics on the selective absorption characteristics. Given the above results, a microstructure containing multi-scale layered nanoparticles is designed and fabricated by ion-source-assisted cathodic-arc plating. Then, the thermal stability and optical properties of the as-deposited and annealed coatings are investigated.

Results and Discussions This paper theoretically investigates the band structures and electron binding characteristics of bimetallics, oxides, and nitrides and analyzes the effect of nanoparticle type on the absorbing behavior of cermet-based solar selective coatings. The results show that the doping of Ti in the bimetallic nanoparticle WTi can produce strong atomic orbital hybridization, which leads to the band upshift and narrow bandwidth. This can strengthen the local confinement of electrons and help enhance the inter-band coupling and the surface plasmon resonance effect. There is a narrow band gap in the oxide nanoparticle Cr₂O₃, and the bond length is easy to change. Therefore, the light absorption mechanism of Cr₂O₃ will change from the electron transition mode to the surface plasmon resonance effect under high temperatures. There is no forbidden band in the nitride nanoparticle TiN, which reflects a wider range of light absorption wavelengths. Meanwhile, the stable bond length and high carrier concentration between particles enhance the stability of the system and the light absorption effect of free carriers. The FDTD simulation demonstrates that in the band range of 0.3–1.5 μm, small-sized nanoparticles have a high absorption coefficient while large-sized nanoparticles are more dependent on scattering. Thus, the layered distribution of nanoparticles shows superiority to the conventional layered structure and the randomly dispersed structure (Fig. 8). Thus, a Cr/AlCrN/AlCrON/AlCrO multilayer coating consisting of lamellarly distributed

nanoparticles in the absorbing sublayer is designed and fabricated by ion-source-assisted cathodic arc plating (Fig. 12). More importantly, the multilayer coating shows an outstanding selectivity (0.901/0.184) (Fig. 9) and excellent thermal stability even after annealing at 500 °C for 1000 h in the air (Table 2). This suggests that the deposited coating is a potential candidate for photothermal conversion under high temperatures.

Conclusions In this paper, the effects of band structure, electron binding properties, and distribution characteristics of WTi, Cr₂O₃, and TiN on selective absorption characteristics are studied by the first principle calculation and the FDTD method. Intense electron localization of WTi prevents free carrier absorption, which makes its absorption mechanism more susceptible to surface plasmon resonance and intrinsic absorption. Optical absorption effect of Cr₂O₃ is largely in the form of an electronic transition at room temperature, with exciton absorption in the low energy photon region. However, at high temperatures, the transition absorption effect is decreased owing to the crystal volume expansion, atomic spacing increase, and additional band gap rise while thermal movement boosts lattice vibration and surface plasmon resonance. The strong electron delocalization in TiN encourages carrier absorption, and as it has both covalence and metallicity, TiN contains optical absorption modes such as intrinsic absorption. Nanoparticles with varying diameters have distinct absorption benefits. Small-sized nanoparticles of 0.3–1.5 μm have a high absorption coefficient, whereas large-sized nanoparticles have a great scattering coefficient but not a high absorption coefficient. In addition, the layered distribution of nanoparticles in the absorbing sublayer can enhance the interaction between the solar light and nanoparticles, which will increase the absorptivity. This unique microstructure can retard the agglomeration of nanoparticles during long-term operation at high temperatures, and thus boost the thermal stability of the multilayer coating. Moreover, a Cr/AlCrN/AlCrON/AlCrO tandem multilayer coating is prepared by ion-source-assisted cathodic arc plating. The coating exhibits a relatively high absorptance of 0.901, a relatively low emittance of 0.184, as well as outstanding thermal stability with a selectivity of 0.914/0.198 even after annealing at 500 °C for 1000 h in the air.

Key words materials; photothermal conversion coatings; nanoparticles; cermet coatings; selective absorbing characteristics