

AgTa 红外反射薄膜的稳定性研究

杨 登¹, 曹鸿涛², 高俊华³

(1. 浙江工业大学材料科学与工程学院, 杭州 310014; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201;

3. 西湖大学光电研究院, 杭州 311421)

摘要: 为采用微合金化策略, 在银(Ag)膜中掺杂钽(Ta)并对其反射光谱、晶体结构和表面形貌进行表征。结果表明, 在合适的 Ta 掺杂浓度下, AgTa 薄膜经 600 °C 真空退火后, 红外反射率可达 95% 以上, 且保持优异的微结构稳定性。

关键词: 微合金化; 银; 热稳定性; 选择性吸收涂层; 红外反射层; 反射率; 磁控溅射

中图分类号: TK511

文献标志码: A

0 引言

高温太阳光谱选择性吸收涂层是太阳吸热管/集热器的核心材料。涂层结构体系依次主要有减反层、吸收层和红外反射层(靠近基底)3个部分^[1], 其中红外反射层采用的材料主要是具有红外高反射率的 Ag、Cu、Al、Ni、Mo、W 等金属^[2], 其中 Ag 具备最高的红外反射能力(可达 98% 以上), 因此被广泛应用于太阳光谱选择性吸收涂层中, 来降低涂层热辐射损失^[3]。然而, 纯 Ag 熔点较低, 超过 400 °C 时易发生薄膜团聚, 进而降低其光学性能^[4]。

截至目前, 已采用多种方法用于提高 Ag 薄膜的热稳定性。有团队通过微合金化策略在 Ag 膜中引入 Al 以在高温下形成 Al₂O₃ 钝化层, 从而实现涂层在 500 °C 下长时间(> 1000 h)的稳定性^[5]。近期研究表明, Mg 和 Zn 原子可与 Ag 结合形成溶质簇, 促进成核和第二相沉淀, 从而显著提高 Ag 的稳定性^[6]。此外, 掺杂 Cd^[7]、W^[8] 等元素同样能有效增强 Ag 薄膜的高温稳定性。因此, 在保持高反射性能的前提下, 微合金化是提升 Ag 薄膜热稳定性的有效途径。然而随着太阳能热发电中熔盐温度的升高^[9], 对选择性吸收涂层的工作温度提出了更高的要求, 也对红外反射层的热稳定性提出了新的挑战, 因此需发展新的策略与方法以制备具有更高耐受温度的 Ag 基薄膜。

本文基于微合金化策略, 通过磁控溅射在 Ag 薄膜中引入微量 Ta, 以获得具有优异红外反射性能且耐温的 AgTa 薄膜, 并对其光学性能、微观形貌、相结构及微观结构进行深入研究。

1 样品制备与性能表征

1.1 样品制备和退火处理

采用多靶溅射系统(Jsputter8000, ULVAC 有限公司), 在室温环境下将不同薄膜沉积在不同衬底上。沉积前, 将所有底物在丙酮和酒精浴中超声清洗 10 min, 然后用去离子水冲洗, 最后在氮气流下进行干燥清洁。将 Ag(99.99%, 直径 5.08 cm)和 Ta(99.99%, 直径 5.08 cm)作为源材料, 使用射频电源对 Ta 靶进行操作, 同时使用直流电源对 Ag 靶操作。基体压力小于 1×10^{-4} Pa, 所有镀层均在 0.2 Pa 的恒定溅射压力下进行。

针对 Ta 掺杂对 Ag 金属薄膜的光学性能和微观结构的影响, 将制备的 Ag 和 AgTa 薄膜沉积在石英上用于光学性能和 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)测试, 或沉积在 Si(100)上用于扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)分析, 其中 Ag 靶溅射功率为 50 W, 设置不同 Ta 靶的溅射功率, 溅射时间为 13 min, 最后得到厚度约为 100 nm 的不同 Ta 掺杂量的 Ag 金属薄膜, 并通过 SEM 的 X 射线能谱分析(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)分析 Ta 的原子比, 详细的溅射参数记录在表 1 中。

对于 AgTa 薄膜稳定性的研究, 将制备的 Ag 和 AgTa 金属薄膜置在管式炉中进行高真空退火处理。在热处理过程中, 试样首先被密封装入管式炉中, 保持管内气压小于 5×10^{-4} Pa, 然后将温度先升高至特定温度, 然后在该温度下保持 10 h, 随后再慢慢冷却至室温。

收稿日期: 2025-01-16

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB3700604); 浙江省自然科学基金重点项目(LZ25E010001)

通信作者: 曹鸿涛(1974—), 男, 博士、研究员、博士生导师、主要从事功能薄膜材料及器件方面的研究。h_cao@nimte.ac.cn

表1 不同原子比AgTa薄膜溅射工艺参数

Table 1 Deposition parameters of AgTa thin films with different atomic ratios

原子比/%	功率/W		时间/min	膜厚/nm
	Ag	Ta		
0.00	50	0	13	约100
0.78	50	6		
1.14	50	8		
2.40	50	11		
2.97	50	15		
3.17	50	18		

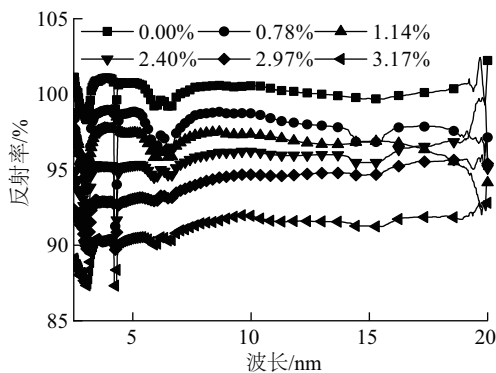
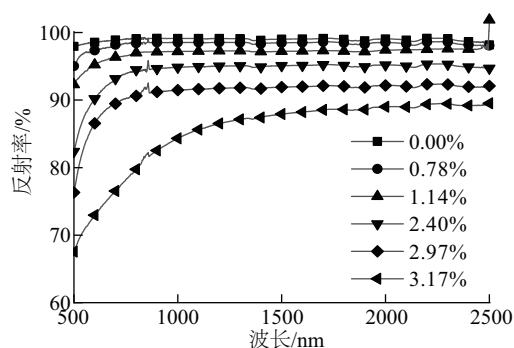
1.2 结构性能测试表征

利用光谱椭偏仪拟合得到不同掺杂比例的 AgTa 薄膜折射率(n)和消光系数(k)。薄膜 300~2500 nm 波段反射率光谱采用 Lambda 950 光谱仪测试,仪器搭载 150 mm 积分球,测试反射角为 8° ;对于 2.5~20.0 μm 红外波段,则利用 Thermo Nicolet Model-6700 型傅里叶变换红外光谱仪,在室温条件下以 12° 入射角采集反射光谱,并通过标准金参考值进行校正。利用 Cu K α 辐射($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)在玻璃衬底以 1° 入射角完成 XRD 测试。薄膜的表面微观形貌通过 SEM 和 AFM 进行表征。以碳膜作为衬底制备 AgTa 薄膜的透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)样品,并通过透射电镜分析其显微结构特征。

2 实验结果与分析

2.1 Ta 掺杂量对金属 Ag 薄膜反射率的影响

由于 Ta 的添加不可避免地影响 Ag 薄膜的微观结构特征,从而影响其光学性能^[10],为探究这一影响,在 SiO $_2$ 衬底上沉积不同原子比的 AgTa 薄膜,厚度约为 100 nm,图 1 为不同 AgTa 薄膜在 2.5~20.0 μm 和 500~2500 nm 波长范围内的反

a. 2.5~20.0 μm 范围反射率

b. 300~2500 nm 范围反射率

图1 不同AgTa薄膜的反射性能

Fig. 1 Reflective performance of different AgTa films

射光谱,可看出随着 Ta 原子比的增加,Ag 薄膜的反射率呈单调下降趋势,并在 Ta 原子比达到 2.40% 后,红外反射率低于 95%,即在较高掺杂量时对 Ag 薄膜的红外光学性能影响较大。

如图 2 所示,采用光谱椭偏仪测试原始数据,并利用色散模型(包括洛伦兹或高斯振子)和 Drude 模型模拟计算不同 Ta 原子比掺杂 Ag 薄膜的光学常数,分析折射率 n 和消光系数 k 的变化,发现随着 Ta 原子比的升高, n 逐渐增大,而 k 基本不变。金属材料的反射率与其复折射率 $\bar{n}$ 密切相关,其反射率计算公式为:

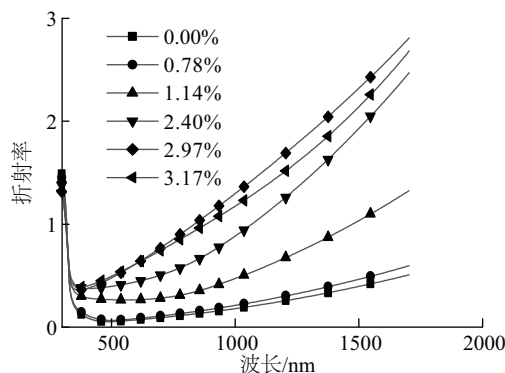
$$R = \left| \frac{\bar{n}_1 - \bar{n}_2}{\bar{n}_1 + \bar{n}_2} \right|^2 \quad (1)$$

其中, $\bar{n} = n + ik$,在垂直入射(入射角 $\theta=0$)时,反射率可简化为:

$$R = \frac{(n_2 - 1)^2 + k_2^2}{(n_2 + 1)^2 + k_2^2} \quad (2)$$

式中: R ——反射率; n ——折射率; k ——消光系数。

与介电材料不同,金属材料的反射特性主要由 k 主导,在消光系数 k 基本不变的情况下,若折射率 n 增大,反射率会略微降低。



a. 折射率

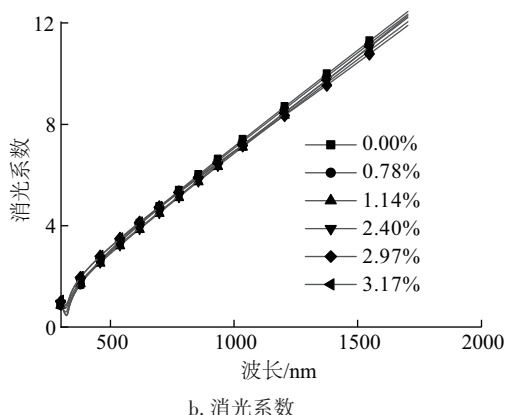


图2 不同AgTa薄膜的折射率(n)和消光系数(k)
Fig. 2 Refractive index (n) and extinction coefficient (k) of different AgTa films

2.2 Ta掺杂对金属Ag薄膜表面形貌的影响

图3a和图3b为不同原子比AgTa薄膜的表面形貌SEM

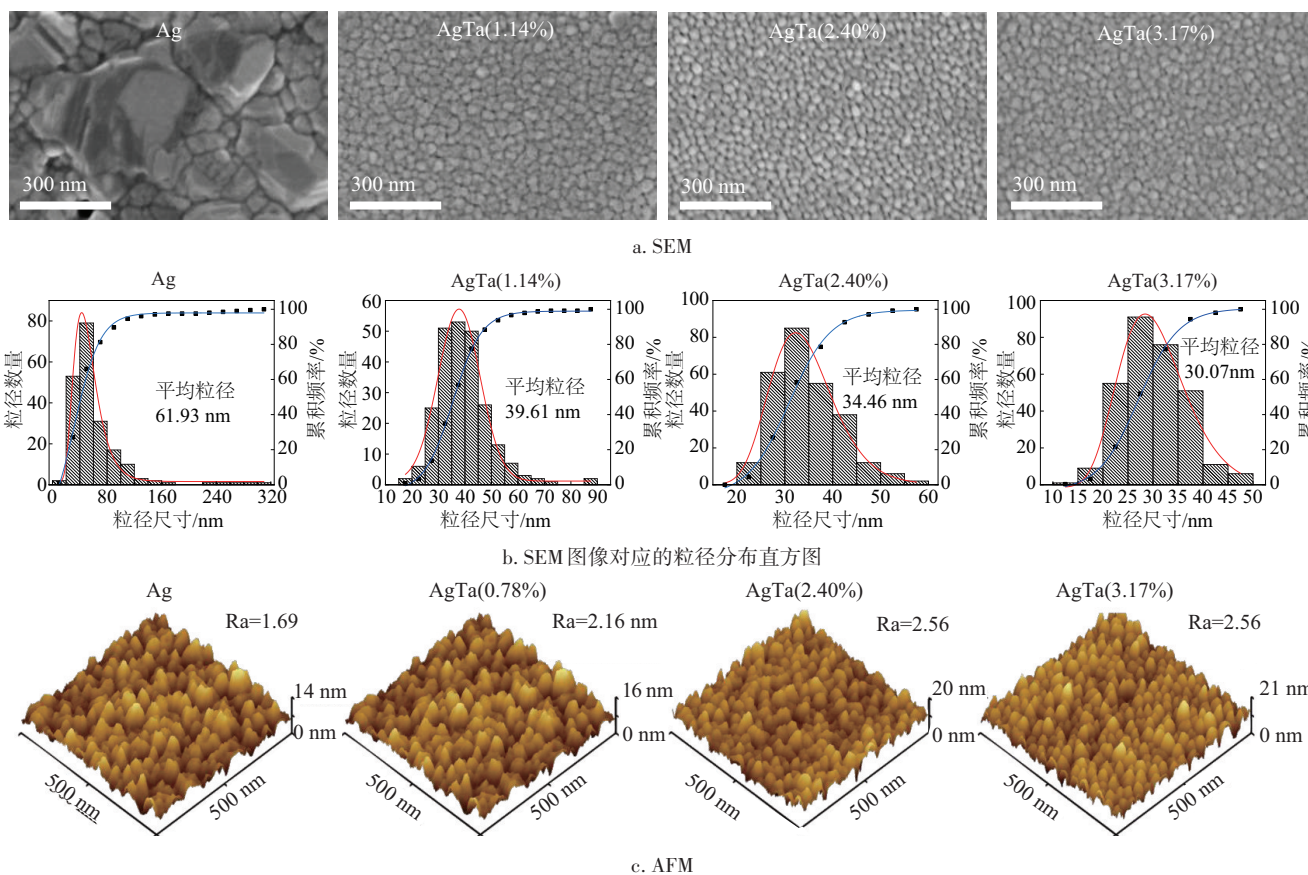


图3 不同原子比AgTa薄膜的微观形貌
Fig. 3 Microstructure of AgTa films with different atomic ratios

2.3 Ta掺杂对金属Ag薄膜相结构的影响

材料本身的物理性质与其相结构紧密相关^[11-12]。图4a给出了不同原子比AgTa薄膜的XRD图谱。所有样品均在 2θ 约为 38.1° 处存在较强的衍射峰。对比标准PDF卡片,它

图像以及相对应统计的粒径大小分布直方图。在未掺杂Ta的Ag薄膜中,样品表面的颗粒粒径分布不均,甚至呈现岛状结构,统计的平均粒径尺寸较大,约为61.9 nm;随着Ta掺杂量的增多,薄膜表面颗粒的平均粒径尺寸逐渐减小,粒径分布更为均一,根据粒径分布直方图可看出,在Ta原子比达到2.40%后,样品表面颗粒粒径分布的均一性较好,统计的平均粒径尺寸约35 nm。

图3c显示了沉积在 SiO_2 衬底上不同原子比AgTa薄膜的AFM图像,扫描尺寸为 $500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$ 。AFM图像结合SEM图像可以推断,在溅射沉积时,银薄膜倾向于岛状生长,而在掺杂Ta后,Ag的岛状生长受到抑制,阻碍了Ag薄膜纳米粒子的不规则长大,使薄膜表面连续性增强。随后,使用AFM分析软件NanoScope Analysis对图像进行分析,并计算整个区域的平均表面粗糙度。结果表明,薄膜表面粗糙度变化不大,可排除其对红外光学性能的影响。

属于Ag的(111)晶面。相对于AgTa薄膜,纯Ag薄膜在(111)晶面处衍射峰强度最强,这是由于Ag属于面心立方结构,而面心立方结构中(111)晶面为最密堆积面,Ag薄膜沿(111)晶面择优生长;而随着Ta的引入,AgTa薄膜的(111)和

(200)晶面处衍射峰强度明显下降,Ta的掺杂量越高其衍射峰强度越低,但在原子比达到 2.40% 后,衍射峰强度的变化已不明显。通过谢乐公式计算得到各样品的平均粒径大小如图 4b 所示,平均粒径大小随 Ta 的掺杂量的增大而减小,到达 2.40% 后,平均粒径尺寸已相差不大,这和 SEM 图像所观察结果一致,说明 Ag 的生长和取向受到掺杂的影响,Ta 能够抑制 Ag 的成核生长。值得注意的是,在 XRD 的检测限范围内,未观察到纯 Ta 或 Ta 相关合金的衍射峰,原因可能是 Ta 原子浓度相对较低。

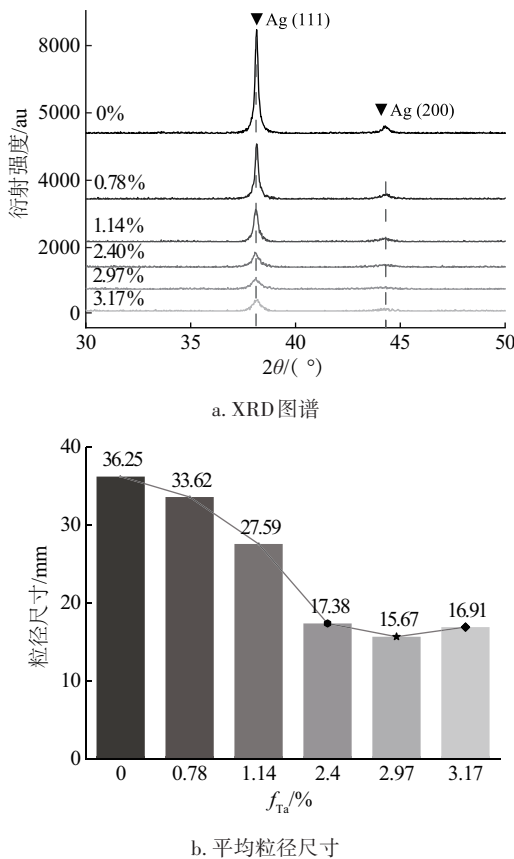


图4 不同AgTa薄膜的XRD图谱及估算的平均粒径尺寸

Fig. 4 XRD patterns of different AgTa films and estimated average grain size

2.4 Ta掺杂对金属Ag薄膜微观结构的影响

外来掺杂会引起母体材料的微观结构特征和其他物性的变化^[13]。为探究 Ta 掺杂对 Ag 薄膜微观结构演变产生的影响,把不同 Ta 掺杂浓度的 AgTa 样品制备在碳膜上,通过透射电镜对其进行观察,图 5 是不同原子比 AgTa 薄膜表面的 STEM 高分辨图像和对应的选区衍射图谱,通过对选定区域进行相应的快速傅里叶变换(fast Fourier transform, FFT),发现在整个 STEM 高分辨图像范围内分布着大量 Ag 晶粒,通过晶格条纹计算对应晶面的晶面间距,其中纯 Ag 薄膜的(111)晶面间距约为 0.233 nm,而掺杂 Ta 后(111)晶面间距

未发现明显变化,但 Ag 晶粒的大小却有所减小;STEM 高分辨图像右上角图像为对应 STEM 高分辨图像的选区衍射图谱,均显示出清晰的衍射环,经检索确定这几个衍射环均对应于 Ag 相的衍射峰,通过计算得到其对应 Ag(111)的晶面间距约为 0.232 nm,横向对比相差不大,和晶格条纹 TEM 测量结果一致,说明 Ta 可能以第二相形式存在(如聚集在晶界处等),而非进入 Ag 晶格内部。

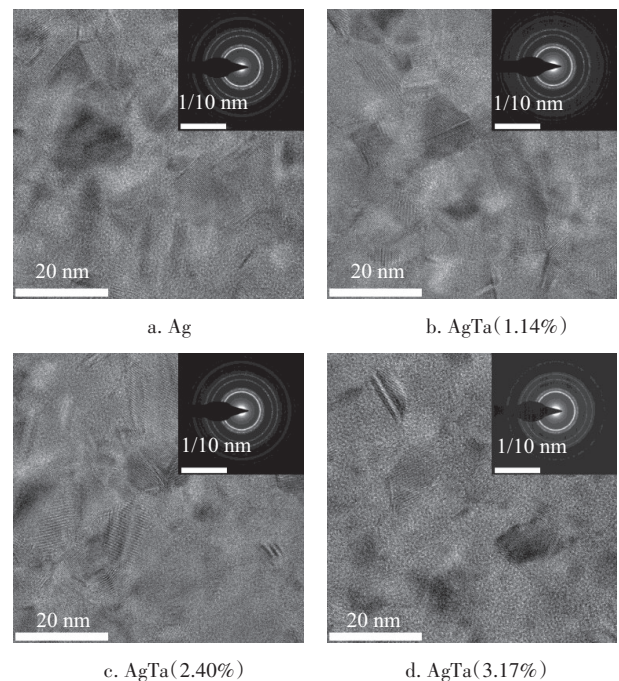


图5 不同AgTa薄膜表面的STEM高分辨图像和选区衍射图谱

Fig. 5 High-resolution STEM images and selected area diffraction (SAED) patterns of surfaces of different AgTa films

图 6 为不同 Ta 原子比掺杂 Ag 薄膜的高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM)图像和在整个 HAADF-STEM 图像映射后元素 Ag 和 Ta 的空间分布。由于高原子序数元素对入射电子的大角度散射作用更为显著,因此在 HAADF 图像中,原子序数越高的区域亮度越高^[14]。由此可见,随着 Ta 掺杂含量的增加,图像中高亮区域占比逐渐增大。根据 Ag 和 Ta 的空间分布可看出,Ag 在整个空间上呈现不均匀分布。结合 STEM 高分辨图像和选区衍射图谱,可说明在 Ag 薄膜中引入 Ta 原子并未替代 Ag 的晶格原子,而是以第二相的形式存在,聚集在 Ag 晶界区域,起到阻碍晶界运动的作用,使得晶粒生长受到抑制,Ag 晶粒粒径得到细化;另外 Ta 原子作为第二相,可作为成核的优选位置,从而诱导发生异质形核,由于异相成核的能垒小于均相成核的能垒,有助于更快和更高密度地形成核,即随着 Ta 原子比的增大,更多的 Ta 原子聚集在 Ag 晶界处,使得 Ag 晶粒得到进

一步细化,有助于提高系统的稳定性,提高 Ag 薄膜的微结构稳定性。

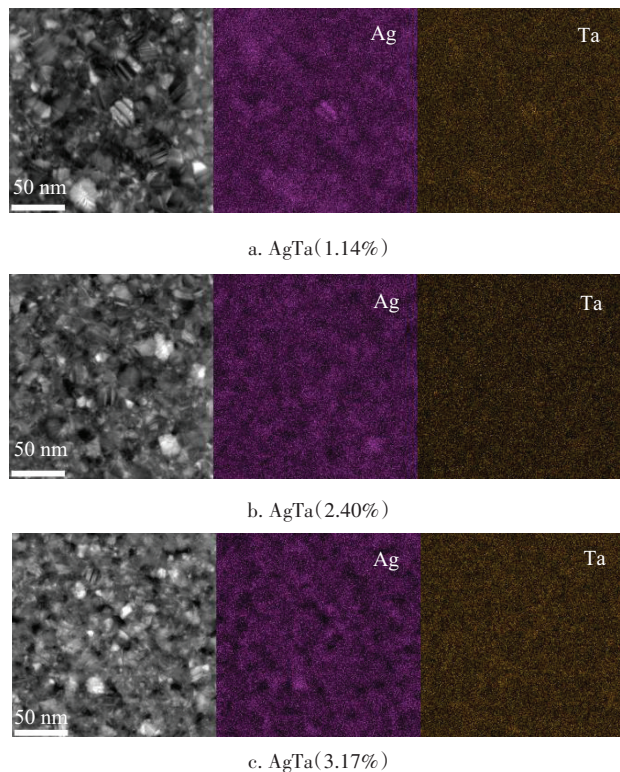


图6 不同AgTa薄膜的HAADF-STEM图像和元素映射后元素Ag和Ta的空间分布

Fig. 6 HAADF-STEM images of different AgTa films and spatial distribution of Ag and Ta elements after elemental mapping

2.5 高温、真空环境热稳定性测试

选用 Ta 原子比为 2.40% 的 AgTa 薄膜与纯 Ag 薄膜为样品,在管式炉中,高真空条件下进行高温稳定性测试。分别于 550 °C 和 600 °C 下退火 10 h 后,采用傅里叶红外光谱仪测量薄膜退火前后的反射光谱,如图 7 所示。对比可见,纯 Ag 薄膜在 550 °C 退火后,其红外反射率有较大幅度的降低,温度进一步提升至 600 °C 后,除了反射率有大幅降低外,在 8.5 μm 处还出现了属于衬底 SiO_2 的红外特征峰,说明高温下纯 Ag 薄膜中 Ag 元素的蒸发引起 Ag 膜的减薄,导致衬底 SiO_2 信息的出现。而 AgTa 薄膜在 550 °C 退火后反射率在中短红外波段略有上升,远红外波段几乎无变化,而在 600 °C 退火后,AgTa 薄膜反射率在中短红外波段无太大变化,远红外波段略有降低,但总体上相较于退火前差别不大,且未出现衬底 SiO_2 的红外特征峰,上述对比实验证实了 AgTa 薄膜在高温下具有更优异的热稳定性。

使用光学显微镜对纯 Ag 和 AgTa 薄膜在 600 °C 退火前后进行观察(如图 8 所示),纯 Ag 薄膜在 600 °C 退火后表面观察到大量黑色被损坏区域,可能是 Ag 的挥发升华或者因硫化作用造成的表面结构的损坏。而 AgTa 薄膜表面在光学

显微镜观察下表面整体依旧平整光滑,保持良好的表面完整性,进一步说明相对于纯 Ag 薄膜,AgTa 薄膜在高温下具有更优异的热稳定性。

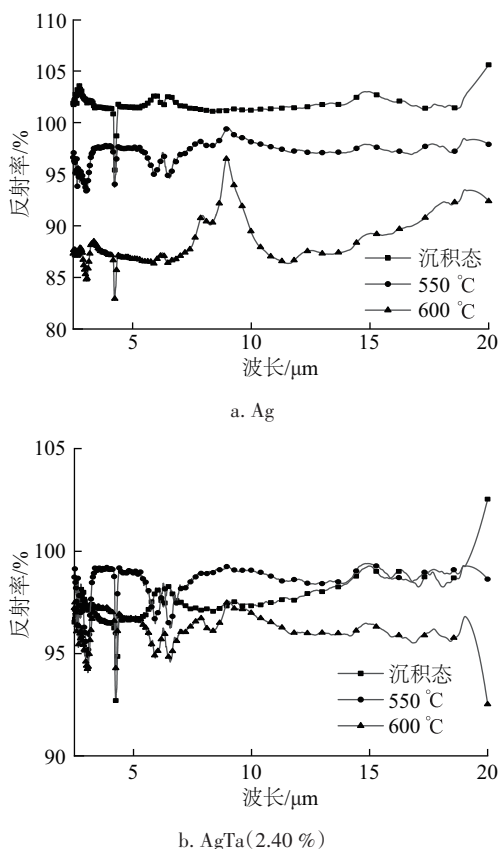


图7 Ag 和 AgTa(2.40%)薄膜在退火前后的反射光谱

Fig. 7 Reflectance spectra of Ag and AgTa (2.40%) films before and after annealing

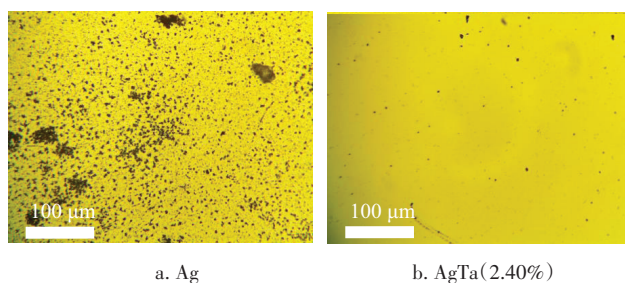


图8 Ag 和 AgTa(2.40%)薄膜在退火前后的光学显微镜照片

Fig. 8 Optical microscope images of Ag and AgTa (2.40%) films before and after annealing

3 结论与展望

本研究采用磁控溅射制备不同 Ta 含量的 AgTa 薄膜,并对其反射性能、微观形貌、相结构和微观结构进行表征分析。研究表明,Ta 的引入能抑制 Ag 的成核生长,细化 Ag 粒径,

改善其热稳定性,但同时也会影响光学性能。综合考虑,将Ta含量控制在2.40%,AgTa薄膜在600℃下仍保持优异的热稳定性,且红外反射率超过95%。然而随着国内高温太阳能技术的发展,选择性吸收涂层的工作温度要求不断提高,对红外反射层的稳定性也提出更高挑战。这需要采取新的尝试进一步提升Ag薄膜的耐受温度,以满足其在更高温度条件下的应用需求。

[参考文献]

- [1] KENNEDY C E. Review of mid-to high-temperature solar selective absorber materials [R]. National renewable energy lab(NREL), Golden, CO(United States), 2002.
- [2] 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.
- YANG Z J, LIU J, WANG H, et al. Study of tungsten thin film as IR reflective layer in medium-high temperature solar thermal utilization [J]. Acta energiae solaris sinica, 2021, 42(12): 48-53.
- [3] 裴刚, 赵斌, 陈肯. 一种用于光电/光热综合利用的光谱选择性金属网格涂层[J]. 太阳能学报, 2024, 45(6): 303-309.
- PEI G, ZHAO B, CHEN K. A spectrally selective metal mesh coating for photovoltaic/thermal applications [J]. Acta energiae solaris sinica, 2024, 45(6): 303-309.
- [4] KIM H C, ALFORD T L. Improvement of the thermal stability of silver metallization [J]. Journal of applied physics, 2003, 94(8): 5393-5395.
- [5] GAO J H, WANG X Y, YANG B, et al. Plasmonic AgAl bimetallic alloy nanoparticle/ Al_2O_3 nanocermet thin films with robust thermal stability for solar thermal applications [J]. Advanced materials interfaces, 2016, 3(16): 1600248.
- [6] HUANG Y, WEN J, ZHAO Y, et al. The effect of Ag addition on the microstructure evolution in peak aging and retrogression and re-aging processes of an Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy [J]. Journal of alloys and compounds, 2025, 1010: 178004.
- [7] XU A, LI X, LIU H, et al. Over 10% efficiency pure sulfide kesterite solar cells on transparent electrode with Cd-Ag Co-alloying [J]. Small, 2025, 21(1): 2407075.
- [8] JIAO Z B, SCHUH C A. Nanocrystalline Ag-W alloys lose stability upon solute desegregation from grain boundaries [J]. Acta materialia, 2018, 161: 194-206.
- [9] 易自砚, 李红星, 何邵华, 等. 太阳能热发电站高温熔盐罐基础设计关键参数研究[J]. 太阳能学报, 2025, 46(2): 464-469.
- YI Z Y, LI H X, HE S H, et al. Study on key parameter of high temperature molten salt tank foundation design in solar power station [J]. Acta energiae solaris sinica, 2025, 46(2): 464-469.
- [10] LOKA C, GELIJA D, VATTIKUTI S P, et al. Silver-boosted $\text{WO}_3/\text{CuWO}_4$ heterojunction thin films for enhanced photoelectrochemical water splitting efficiency [J]. ACS sustainable chemistry & engineering, 2023, 11(32): 11978-11990.
- [11] KIM T K, VANSADERS B, CALDWELL E, et al. Copper-alloyed spinel black oxides and tandem-structured solar absorbing layers for high-temperature concentrating solar power systems [J]. Solar energy, 2016, 132: 257-266.
- [12] GAO J, TU C, LIANG L, et al. Silver nanoparticles with an armor layer embedded in the alumina matrix to form nanocermet thin films with sound thermal stability [J]. ACS applied materials & interfaces, 2014, 6(14): 11550-11557.
- [13] WANG X, GAO J, HU H, et al. High-temperature tolerance in WTi- Al_2O_3 cermet-based solar selective absorbing coatings with low thermal emissivity [J]. Nano energy, 2017, 37: 232-241.
- [14] OTTEN M T. High-angle annular dark-field imaging on a TEM/STEM system [J]. Journal of electron microscopy technique, 1991, 17(2): 221-230.

STABILITY STUDY OF AGTA INFRARED REFLECTIVE FILM

Yang Deng¹, Cao Hongtao², Gao Junhua³

(1. *College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;*

2. *Ningbo Institute of Materials Technology&Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;*

3. *Westlake Institute for Optoelectronics, Hangzhou 311421, China)*

Abstract: Conventional infrared reflective layers often struggle with thermal instability at high temperatures or insufficient infrared reflectivity, limiting their practical applications. In this study, we employed a microalloying approach to enhance film performance by incorporating tantalum (Ta) into silver (Ag) films via magnetron sputtering. The reflective spectra, crystal structure, and surface morphology of the films were systematically analyzed. The results indicate that Ta doping effectively inhibits the preferred growth of the Ag(111) crystal plane. Furthermore, high-vacuum thermal stability tests at 600 °C confirm that the AgTa infrared reflective coatings retain excellent optical and structural stability, even under elevated temperatures.

Keywords: microalloying; Ag; thermal stability; IR reflective layer; reflectance; magnetron sputtering