

# 低红外发射率 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 纳米多层膜研究

刘海鹰 刁训刚 杨 盟 王天民 武 哲

(北京航空航天大学理学院材料物理与化学研究中心, 北京, 100083)

**摘 要** 利用磁控溅射在玻璃衬底上制备了具有良好的光谱选择性透过率的  $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$  纳米多层膜。通过用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、UV-VIS-NIR 分光光度计、傅里叶红外光谱仪对样品进行表征, 优化了薄膜的制备工艺, 研究了多层膜的光学特性。结果表明, 当 Ag 膜的厚度为 12nm 时, 多层膜具有高的可见光透过率和优良的导电性能。样品在 555nm 波长处的透过率最高达 93.5%, 红外波段平均反射率为 90% 左右,  $8\mu\text{m} \sim 14\mu\text{m}$  波段红外发射率  $\varepsilon < 0.2$ 。Ag 层厚度的增加使可见光高透过率波段变窄, 透过率下降。内层及外层  $\text{TiO}_2$  厚度的变化引起薄膜可见光透过峰的位置及强度发生变化, 外层的影响高于内层。

**关键词**  $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$  纳米多层膜 低红外发射率 磁控溅射

## Study of Low Emissivity $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ Nano-multilayer Films

LIU Haiying DIAO Xungang YANG Meng WANG Tianming WU Zhe

(Center of Material Physics & Chemistry, School of Science, Beihang University, Beijing, 100083)

**Abstract:**  $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$  nano-multilayer films with good spectrally selective transparency were prepared by magnetron sputtering. The X-ray diffraction (XRD), UV-VIS-NIR spectrophotometer, Scanning Electron Microscopy(SEM), and Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FTIR) were used to characterize the films. The preparation conditions were optimized and the optical properties of the multilayer films were investigated. The optimum thickness of Ag thin films was determined to be 12nm for high optical transmittance and good electrical conductivity. A high quality nano-multilayer film with a high optical transmittance of 93.5% at 555nm, a high reflectivity of 90% at infrared wavelength and a low infrared emissivity of 0.2 in  $8\mu\text{m} \sim 14\mu\text{m}$  wavelength range was obtained. It is found that the increase of the thickness of Ag can narrow the high transmittance range. The thickness change of both outer and inner  $\text{TiO}_2$  layers can influence the intensity and position of the transmittance peak. The influence of the outer layer is greater than that of the inner one.

**Key words:**  $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$  nano-multilayer, low emissivity, magnetron sputtering

收稿日期: 2005-05-10

作者简介: 刘海鹰 (1982 — ), 女, 硕士研究生。

## 1 引言

1974年, Fan等人首先报道, 将金属层夹在两层高折射率的电介质中间形成的电介质/金属/电介质(D/M/D)多层膜体系能够抑制金属膜在可见光区的反射, 达到选择性透过的效果<sup>[1]</sup>。随后, D/M/D多层膜作为透明的低红外发射率薄膜被广泛研究。

TiO<sub>2</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub>纳米多层膜是一种重要的D/M/D多层膜。Ag在可见光区的吸收小于5%, 在红外波段的反射率很高; TiO<sub>2</sub>的价带由氧的2p带构成, 导带主要是钛的3d带, 禁带宽度宽(约为3eV), 对可见光几乎不吸收, 同时具有高的折射率。适当调节TiO<sub>2</sub>的厚度可使TiO<sub>2</sub>下界面和上界面的反射光发生干涉, 反射急剧减少, 透过率大大提高, 因此, 多层膜有高的可见光透过率和低的红外发射率<sup>[2,3]</sup>。将这种薄膜镀在建筑玻璃上既可满足室内的采光需要, 还可以非常有效地反射波长为10μm的室温辐射, 有效改善窗户的隔热性能, 起到节能环保的作用。此外, 这种多层膜在多方面有广泛的用途, 例如用于红外隐身、节能光源、透明电极和热反射镜等。

由于反应溅射时会出现靶中毒、Ag膜被氧化以及Ag膜厚度难以精确控制等问题, 使用溅射法制备TiO<sub>2</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub>纳米多层膜在国内鲜有报道, 只有少量关于ITO/Ag/ITO多层膜或使用真空蒸镀技术制备的TiO<sub>2</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub>纳米多层膜的性能的报道<sup>[4]</sup>, 更没有这类多层膜的工业化生产线。在国外, 这种多层膜经过近三十年的研究, 已进入实用阶段。目前研究的热点是针对多层膜中存在的主要问题即如何保护Ag膜在制备和后期使用中不受破坏。基于溅射Ag得到的多层膜对湿气敏感, 尤其在湿热条件下Ag会凝聚或被氧化出现黑色小点, 破坏薄膜的作用。因此, Ag膜的外层有一层所谓的“阻挡层”保护。阻挡层较常用的材料是NiCrO<sub>4</sub>, 厚度为1.5nm, 它有很好的抗化学和机械性能而且吸收率很低, 不会影响薄膜的光学性能。更优良的一种材料是Ti的某种合金氧化物, 它能有效阻止

外界对Ag的腐蚀, 但价格昂贵<sup>[5,6]</sup>, 提高薄膜的耐候性和机械加工性对拓宽其用途有重要意义。

通过实验找出制备多层膜的最佳工艺条件, 制备出的TiO<sub>2</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub>多层膜具有高的可见光透过率和低的红外发射率。同时研究了薄膜参数对可见光透过率、中远红外反射率及红外发射率的影响。

## 2 实验方法

选用玻璃片(25mm×25mm×1mm)作为试样基片。基片先用清水洗净, 然后在浓硫酸与双氧水体积比为7:3的混合溶液中加热煮沸15分钟, 取出后用去离子水进行冲洗, 再在丙酮、无水乙醇中用超声波清洗10分钟, 最后用去离子水冲洗烘干。

薄膜制备在中科院沈阳科学仪器厂生产的JGP-350C型多靶磁控溅射仪上进行。每次基底真空抽至 $8 \times 10^{-4}$ Pa, 工作气压为2Pa。TiO<sub>2</sub>薄膜采用直流溅射TiO<sub>2</sub>陶瓷靶制备, 溅射电流电压为0.06A/360V; Ag膜制备采用射频溅射, 溅射功率为70W。

采用日本理学(Rigaku)公司的D/max-2200pc型自动X射线衍射仪得到薄膜的X射线衍射图谱。利用HL-II型原子力显微镜和XL-30FEG型扫描电镜得到薄膜的表面形貌。薄膜的透射谱用Lambda-9型紫外/可见/近红外(UV/VIS/NIR)分光光度计测量, 红外反射谱( $400\text{cm}^{-1} \sim 7500\text{cm}^{-1}$ )用FTS3000型傅里叶红外光谱仪测得, 红外发射率使用昆明物理所研制的HWF-1型红外比辐射率测量仪进行测量。方块电阻用D41-3型四探针电阻率测试仪测量。薄膜厚度利用DEKTAKII型α台阶仪测量, 并结合时间与膜厚的线性关系推算得出。

## 3 结果与讨论

### 3.1 制备条件

为了制备具有良好光学性能的纳米多层膜, 首先考察了制备条件对TiO<sub>2</sub>薄膜微观结构特别是薄膜结晶程度的影响。图1为基片温

度分别为 150 °C、200 °C 和 250 °C 时制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 谱。由图 1 可知, 当基片温度较低时, TiO<sub>2</sub> 薄膜是非晶态。只有当基片温度等于或高于 250 °C 时, 才可获得结晶程度较好的 TiO<sub>2</sub> 薄膜。

图 2 给出在基底温度分别为 220 °C、170 °C、120 °C 的条件下制备的 TiO<sub>2</sub>/Ag 两层膜的透射光谱曲线。较高基片温度下沉积的 TiO<sub>2</sub> 冷却后再溅射 Ag 得到的两层膜的可见光透过率高于较低温度下制备的两层膜。结合图 1 的结果及相关理论知道, 这是因为多晶结构有利于可见光的透过<sup>[7]</sup>。

研究 TiO<sub>2</sub> 的制备条件以后, 考察了 Ag 膜的制备条件。

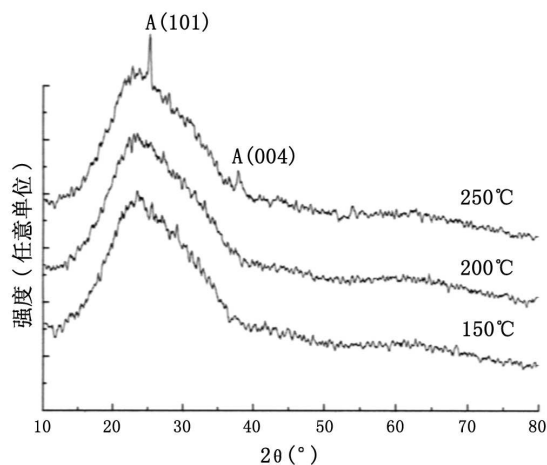


图 1 不同基片温度下制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 谱

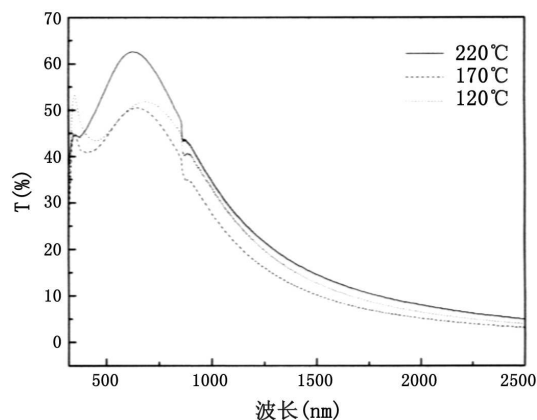


图 2 不同衬底温度下制备的 TiO<sub>2</sub>/Ag 两层膜的透射谱

图 3 是基底加温 220 °C (a) 和不加温 (b) 时溅射在 TiO<sub>2</sub> 薄膜上的厚度为十几纳米的 Ag 膜的表面形貌。可以看出, 加温时沉积的 Ag 膜颗粒直径为 100nm ~ 200nm; 而不加温时, 直径仅为 40nm 左右。前者在加温过程中 Ag 颗粒发生凝聚, 其表面的粗糙度增大, 光的散射增强, 可见光的透过率下降(图略), 而且 Ag 膜的导电性能急剧下降, 这与文献 [8] 的相关报道一致。

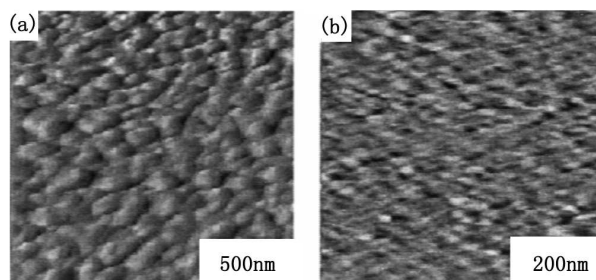


图 3 不同衬底温度下制备的 Ag 膜的表面形貌

因此, 本实验 TiO<sub>2</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub> 多层膜中内外两层 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备都是在基底加温的条件下进行的, 而 Ag 膜是在基底冷却至室温时制备的。

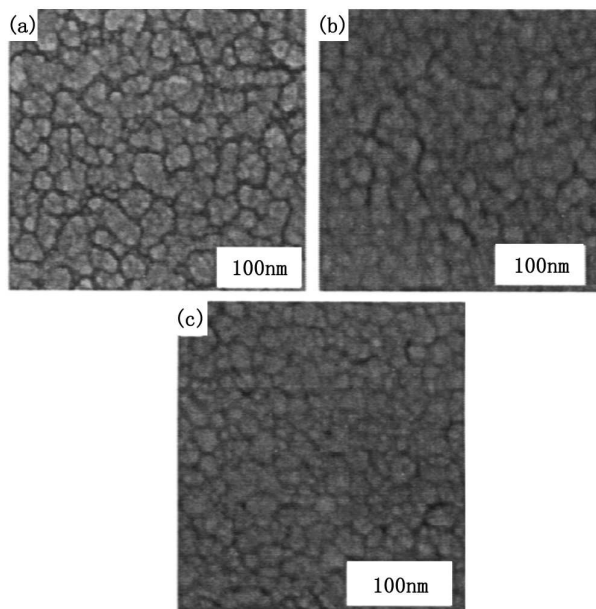


图 4 不同厚度的 Ag 膜的表面形貌

图 4 是溅射功率为 65W、沉积时间分别为 1min、1.5min、2min 时得到的 Ag 膜的表面形貌。可以看出沉积时间为 1 分钟时, 膜面平整,

Ag 核已经完全形成, 但是彼此分散, 表面电阻很大, 薄膜呈紫色; 沉积时间为 1.5min 时, Ag 颗粒相互连接成面, 但仍可以观察到有沟道存在, 方块电阻为  $5.6\Omega/\square$ ; 沉积时间为 2min 时, 表面形成比较连续的大面积 Ag 膜, 方块电阻为  $4.8\Omega/\square$ , 后两个薄膜均呈蓝色。

根据文献报道和实验结果可知, 在较短时间内, 高的溅射速率会促进沉积膜的成核作用, 改善膜的稳定性<sup>[9]</sup>。在本实验中, 进一步提高了溅射功率, 缩短了时间, 使用了 70W 射频功率, 沉积时间为 1min 左右。

### 3.2 各层厚度对透射谱和反射谱的影响

在  $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$  多层膜中, Ag 层的厚度起关键的作用。当 Ag 层的厚度小于 10nm 时, Ag 呈岛状分布而不是大面积地结合成金属膜, 不导电或电阻过大, 无法实现低的红外发射率<sup>[1]</sup>。在 10nm ~ 30nm 范围内, 理论上随着 Ag 的厚度的增加, 可见光区的透过率下降, 可见及红外的反射增加<sup>[10]</sup>。图 3 为  $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$  纳米多层膜的可见、近红外透射光谱及红外 ( $400\text{cm}^{-1} \sim 7500\text{cm}^{-1}$ )  $45^\circ$  反射谱曲线。膜层结构为: 内层  $\text{TiO}_2$  的沉积时间为 10min, 厚度为 60nm; 外层的  $\text{TiO}_2$  沉积时间为 6min, 厚度为 36nm, 中间 Ag 层的沉积时间分别为 40s、50s、60s、70s、80s, 膜厚分别为 9nm、12nm、14nm、16nm、19nm。

由图 3 中的透射谱可知, 当 Ag 膜的厚度为 9nm 时, 多层膜在可见光区的透过率比 Ag 膜厚度较大时还要低, 这与直接在玻璃衬底上制备 Ag 膜的结果不同。原因可能是, 当仅仅制备 Ag 膜时, Ag 的量越少, Ag 膜越薄, 反射越弱, 透过率越高; 而制备成三层结构后对于生长连续性好的 Ag 膜,  $\text{TiO}_2$  的增透作用使体系在可见光区达到高的透过率。对于 Ag 颗粒呈岛状分布的薄膜, 由于薄膜厚度并不规整, 破坏了反射光干涉,  $\text{TiO}_2$  薄膜的增透作用减弱。当 Ag 膜的厚度达 12nm 后, 随着 Ag 层厚度继续增加至 19nm, 可见光最高透过率从 94.5% 下降到 87.7%, 同时透过峰向短波方向稍有移动, 由 588nm 变化至 550nm, 综合表现在透射谱上

是可见光的高透过率波段变窄。从红外波段反射谱可知, Ag 膜厚度为 9nm 时, 由于 Ag 的连续性较差, 红外反射率较低, 仅为 40%。当 Ag 膜的厚度达到 12nm 后, 随着 Ag 层厚度增加至 19nm, 平均反射率从 85% 逐渐增加到 95%。在红外反射谱中,  $2300\text{cm}^{-1} \sim 2400\text{cm}^{-1}$  处的吸收带是 Ti-O 键的振动吸收,  $3500\text{cm}^{-1} \sim 3900\text{cm}^{-1}$  和  $1300\text{cm}^{-1} \sim 1900\text{cm}^{-1}$  区域为噪音, 是无效区域。

在实现低红外发射率的前提下, 为使可见光的透过率最大, 实验选用厚度为 12nm 的 Ag 层。考察了内层和外层  $\text{TiO}_2$  厚度对透射谱和反射谱的影响。

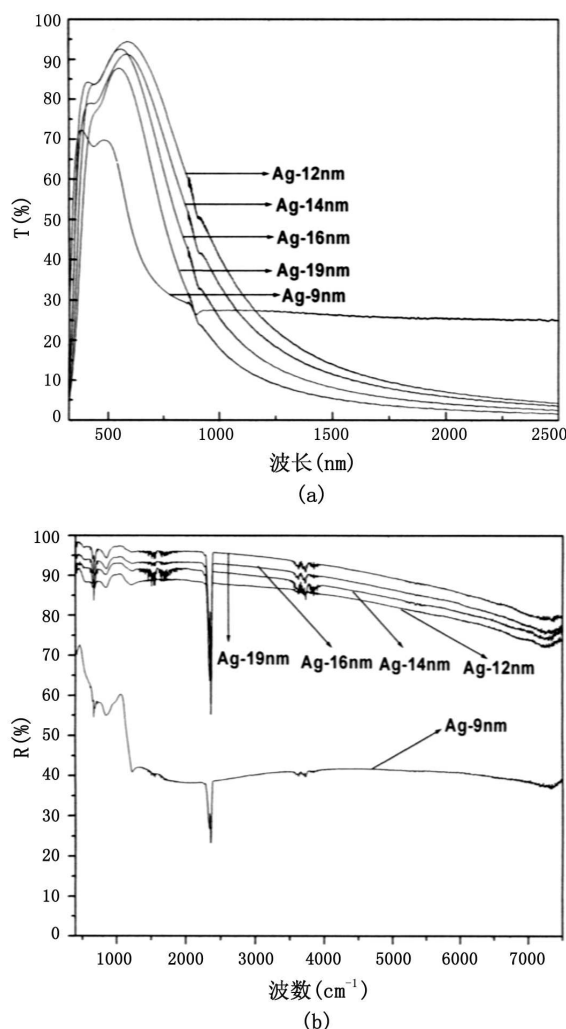


图 5 Ag 层厚度对多层膜透射谱和反射谱的影响

图 6 是在外层  $\text{TiO}_2$  厚度 48nm 和 Ag 膜厚度

12nm 不变的情况下, 内层  $\text{TiO}_2$  的厚度变化对多层膜透射谱的影响。

可以看出, 随着  $\text{TiO}_2$  厚度的增加, 透射峰的位置从 636nm 变化至 655nm, 最后到 612nm, 可见光最高透过率从 83.6% 上升至 91.7%, 最后下降到 89.6%, 都是先增大后减小, 但变化幅度不大, 在内层  $\text{TiO}_2$  厚度为 48nm 时出现最大值。内层  $\text{TiO}_2$  厚度改变对红外反射谱 (略) 几乎无影响, 平均反射率在 90%。

图 5 是内层  $\text{TiO}_2$  厚度 48nm 和 Ag 膜厚度 12nm 保持不变的情况下, 外层  $\text{TiO}_2$  厚度变化对多层膜透射谱、反射谱的影响。

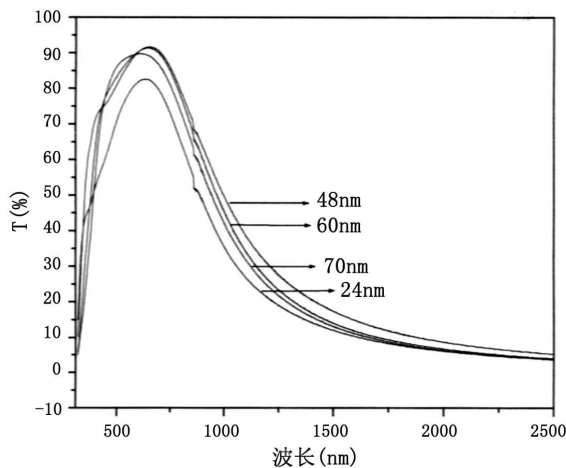


图 6 内层  $\text{TiO}_2$  厚度对多层膜透射谱的影响

可以看出, 外层  $\text{TiO}_2$  起到了较好的增透作用, 当厚度小于 48nm 时, 随着  $\text{TiO}_2$  厚度的增加, 透过率从 70.1% 大幅度提高到 92.5%, 透过峰的位置向长波方向移动, 从 480nm 移至 633nm; 当厚度大于 48nm 时, 随着  $\text{TiO}_2$  厚度的增加, 最大透过率变化不大, 只是从 92.5% 下降到 90.9% (可能因为  $\text{TiO}_2$  增厚了), 而透过峰的位置仍向长波方向移动。当外层  $\text{TiO}_2$  厚度为 72nm 时, 透过峰在 744nm 处。这种现象可用下面的理论来解释, 由单层膜的减反射原理可知, 当薄膜厚度与折射率满足  $n \times d = \lambda/4$  ( $n$  为增透材料的折射率) 时, 反射减弱, 透过率大大提高<sup>[10]</sup>, 所以在上面的实验中, 由于  $n$  基本不变, 随着  $d$  变大,  $\lambda$  变大, 即透过峰向长波方向移动。从红外反射

谱中可以知道, 外层  $\text{TiO}_2$  厚度对红外光谱有一定影响, 尤其是当  $\text{TiO}_2$  厚度仅为 12nm 时, 红外波段的平均反射率仅为 50% 左右。随着  $\text{TiO}_2$  厚度的增加, 多层膜反射率增加, 增至 48nm 后, 反射率变化很小。  $\text{TiO}_2$  厚度为 72nm 和 60nm 时, 多层膜在红外光区的反射谱有部分重叠。这一现象与文献 [2] 中报道的红外发射率只与 Ag 层厚度有关有些出入。是实验误差所致, 还是由于其他原因, 这有待进一步研究。

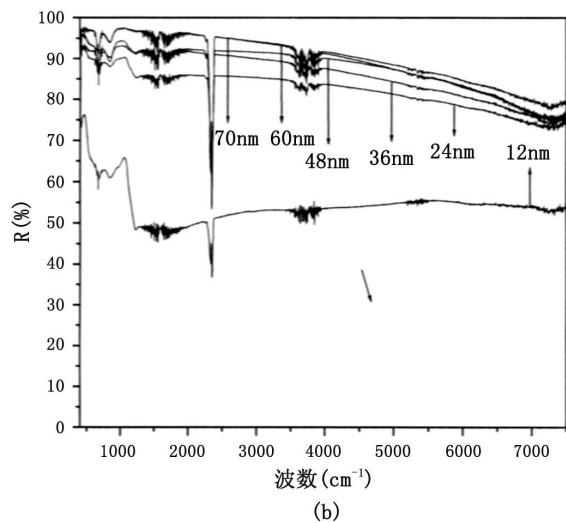
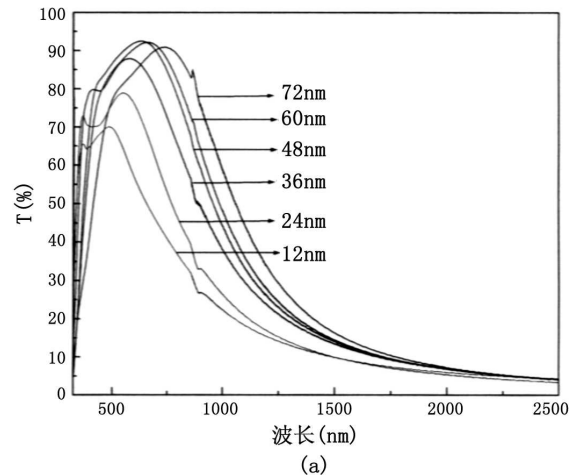


图 7 外层  $\text{TiO}_2$  厚度对多层膜透射谱和反射谱的影响

### 3.3 红外特性

图 8 是  $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$  纳米多层膜的红外成像图, 发亮的背景是温度为 50℃ 的加热垫。成像环境为大气环境。图中圆形的参照物是一角

人民币硬币。方形图案为表面镀有低红外发射率的  $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$  纳米多层膜样品。在温度相同的情况下,发射率越高,红外成像亮度越接近背景;发射率越低,红外成像亮度越接近硬币参照物。

多层薄膜在  $8\mu\text{m} \sim 14\mu\text{m}$  波段的平均红外发射率( $\varepsilon$ )大部分都很低,因为薄膜在此波段的反射率高,吸收率低,所以发射率也很低。当 Ag 的厚度从 9nm 变化到 12nm 时,  $\varepsilon$  从 0.64 急剧下降到 0.15。厚度再增加时,  $\varepsilon$  没有明显下降。内层  $\text{TiO}_2$  厚度的变化对  $\varepsilon$  影响很小。在外层  $\text{TiO}_2$  厚度为 12nm 时,多层膜的  $\varepsilon$  为 0.41。厚度增加至 24nm 时,  $\varepsilon$  降至 0.18。厚度再增加时,  $\varepsilon$  的变化很小。总之,  $\varepsilon$  的变化规律与红外反射谱一致。

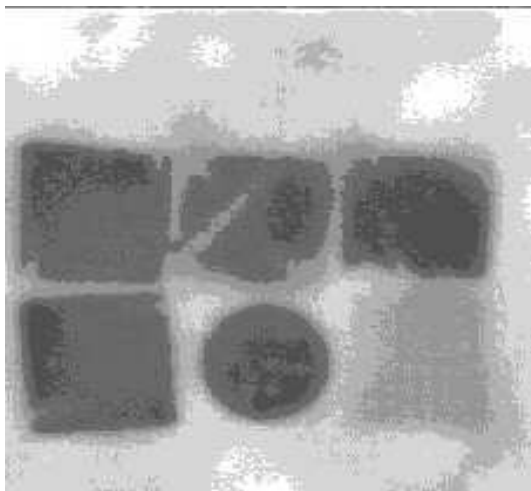


图 8 低红外发射率  $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$  纳米多层膜的红外成像图

实验采用四探针法测量了试样的方块电阻,结果发现  $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$  多层膜的方块电阻很小,大约为  $2 \sim 3\Omega/\square$ 。多层膜中各层厚度对方块电阻的影响与  $\varepsilon$  的变化规律一致。

## 4 结论

1. 利用直流磁控溅射  $\text{TiO}_2$  陶瓷靶和射频磁控溅射金属银靶,制备了具有高的可见光区透过率和低的红外发射率的  $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$  纳米多层膜。薄膜本身的可见光透过率最高可达 94.5%,

555nm 波长处最高达 93.5%。红外波段的平均反射率为 90% 左右。红外发射率 ( $8\mu\text{m} \sim 14\mu\text{m}$ )  $\varepsilon < 0.2$ 。

2. 当 Ag 膜的厚度超过 12nm 时,多层膜才具有高的可见光透过率和优良的导电性能,Ag 膜的厚度对光谱影响最大,它的增加使可见光高透过率波段变窄,透过率下降,红外反射率增加。外层  $\text{TiO}_2$  厚度对多层膜的可见光透过率影响较大。它的增大使薄膜的透射峰向长波方向移动。峰值先显著增大后又略微减小,厚度为 48nm 时呈现最大值。内层  $\text{TiO}_2$  厚度对光谱影响最小。可以通过调节 Ag 膜和  $\text{TiO}_2$  膜层的厚度在一定范围内调节透过波段。

## 参考文献

- [1] Xuanjie Liu, Xun Cai, Jinshuo Qiao, et al. The design of  $\text{ZnS}/\text{Ag}/\text{ZnS}$  transparent conductive multilayer films. *Thin Solid Films*, 441, (2003): 200–206.
- [2] G. Leftheriotis, P. Yianoulis. Characterisation and stability of low-emittance multiple coating for glazing applications. *Solar Energy Materials & Solar Cell*, 1999, 58: 185–197.
- [3] G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis. Development of multilayer transparent conductive coating. *Solid State Ionics*, 2000, 136–137: 655–661.
- [4] 李景明, 蔡珣, 茅及放.  $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$  纳米多层膜的研究. *机械工程材料*, 2004, 28(2): 34–37.
- [5] C. Schaefer, G. Brauer, J. Szczyrbowski. Low emissivity coatings on architectural glass. *Surface and Coating Technology*, 1997, 93: 37–45.
- [6] G. Brauer. Large area glass coating. *Surface and Coating Technology*, 1999; 112: 358–365.
- [7] Li-jian Meng, M. P. dos Santos. Properties of indium tin oxide films prepared by rf reactive magnetron sputting at different substrate temperature. *Thin Solid Films*, 1998, 322: 56–62.
- [8] J.-H. Se, S.-H. Lee, K.-L. Yoo, et al. Deposition of multi-period low-emissivity filters for display application by RF magnetron sputting. *Surface and Coating Technology*, 2002, 158–159: 477–481.
- [9] 姜燮昌, 刘敏, 魏海波等. 磁控溅射法沉积低辐射膜. *真空*, 1998, (2): 6–9.
- [10] 林永昌, 卢维强. 光学薄膜原理. 北京: 国防工业出版社, 1990.