

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2016.02.003

膜层厚度对Ag/TiO₂膜透光隔热性能的影响

丁泽良, 陈飞龙, 黄志翔, 杨益辉

(湖南工业大学 机械工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 采用磁控溅射工艺制备了玻璃基Ag/TiO₂膜, 并研究了膜层厚度对其透光隔热性能的影响。结果表明: 当Ag膜厚度由6.7 nm增加到9.5 nm时, 红外光的平均透过率由42.06%减小到7.70%, 隔热温差由1.9 °C增大到5.7 °C, 而可见光的平均透过率则呈现出先增加后减少的变化趋势, 当Ag膜厚度为7.7 nm时, 复合膜的可见光平均透过率达最大值, 为70.85%; 当TiO₂膜厚度由4.1 nm增加到16.7 nm时, 红外光的平均透过率由34.12%增大到38.28%, 而可见光的平均透过率与隔热温差均呈现出先增大后减少的变化趋势, 当TiO₂膜厚度为10.4 nm时, 复合膜的可见光平均透过率达最大值, 为70.85%, 而厚度为13.6 nm时, 膜的隔热温差达最大值, 为5.2 °C。

关键词: Ag/TiO₂膜; 透光率; 隔热温差; 光学性能

中图分类号: O484.4

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2016)02-0015-05

Effects of Film Layer Thickness on Transmittance and Thermal Insulation of Ag/TiO₂ Films

DING Zeliang, CHEN Feilong, HUANG Zhixiang, YANG Yihui

(School of Mechanical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The Ag/TiO₂ film was prepared on glass substrate by magnetron sputtering, and the effects of film layer thickness on transmittance and thermal insulation of Ag/TiO₂ films were studied. Results showed that the average transmittance of infrared light decreased from 42.06% to 7.70% and the temperature difference increased from 1.9 °C to 5.7 °C with the increase of Ag film's thickness from 6.7 nm to 9.5 nm, while the average transmittance of visible light firstly increased and then decreased. The average transmittance of visible light was up to a maximum of 70.85% at the Ag film's thickness of 7.7 nm. The average transmittance of infrared light increased from 34.12% to 38.28%, while the average transmittance of visible light and the temperature difference firstly increased and then decreased with the increase of TiO₂ film's thickness from 4.1 nm to 16.7 nm. The average transmittance of visible light was up to a maximum of 70.85% at the TiO₂ film's thickness of 10.4 nm, and the temperature difference was up to a maximum of 5.2 °C at the TiO₂ film's thickness of 13.6 nm.

Key words: Ag/TiO₂ film; transmittance; thermal insulation temperature difference; optical property

0 引言

复合膜一般具有较单一材料更加优异的理化性

能, 因而在工业生产和人们生活中扮演着十分重要的角色^[1-2]。性能良好的透光隔热膜不仅要具有较高

收稿日期: 2015-12-08

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(2015JJ5019), 湖南省研究生科研创新基金资助项目(CX2015B565)

作者简介: 丁泽良(1966-), 男, 湖南攸县人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事陶瓷材料与纳米涂层方面的教学与研究,

E-mail: xmcdzl@163.com

的可见光平均透过率,而且要有较低的红外光平均透过率^[3]。但是单一材料膜较难满足这一条件,因而近年来科研工作者们致力于复合膜的开发以解决这一问题。Ag/TiO₂复合膜作为一种典型的金属/电介质(M/D)二层膜,不仅能够克服单层金属膜节能性能较差的缺陷,提高金属膜对可见光的透过率,而且通过合理地设计膜层厚度,可以改变单层金属膜的光谱选择性,协调膜层透光性能与隔热性能之间的关系,表现出良好的透光、隔热性能,因而是透光隔热膜的首选材料之一^[4-6]。

目前,国内外对于Ag/TiO₂复合膜的研究,主要集中于其透光性能、光催化性能和自清洁性能等方面^[7-10],而关于其隔热性能方面的研究鲜有报道。因此,本文拟采用磁控溅射工艺^[11-13],在普通玻璃基体上制备Ag/TiO₂膜,并通过改变膜层溅射时间,制备出不同Ag膜和TiO₂膜厚度的Ag/TiO₂复合膜,研究各膜层厚度对复合膜透光、隔热性能的影响,以期高性能透光隔热膜的开发提供一定的参考。

1 实验

1.1 材料

基材用普通玻璃,厚度为5 mm,湖南株洲祥华玻璃厂生产;

Ag靶材和TiO₂靶材,规格均为 $\phi 75\text{ mm} \times 4\text{ mm}$,纯度为99.99%,北京中诺新材料科技有限公司生产;

氩气Ar,体积分数为99.99%,株洲九方气体公司生产;

无水乙醇,天津市大茂化工试剂厂生产;

丙酮,广东三飞试剂厂生产。

1.2 仪器

JCP-450型磁控溅射镀膜机,北京泰科诺科技有限公司生产;

KQ2200DE型超声波清洗机,昆山市超声仪器有限公司生产;

ZKT-6050型真空干燥箱,上海和呈仪器制造有限公司生产;

MN4台阶形貌仪,美国KLA-Tencor公司生产;

UV-1000紫外可见分光光度计,翱艺仪器(上海)有限公司生产;

RC-4温度计,徐州亚名仪器仪表有限公司生产。

1.3 实验方法

本研究设计的玻璃基Ag/TiO₂透光隔热复合膜结构如图1所示。其中,基底选用普通玻璃,厚度为5 mm;中间层为金属Ag膜,主要起隔热作用,从隔热角度来说,Ag膜越厚,其隔热效果越好,但Ag

膜太厚会降低膜的可见光透过率^[14-15];表层为TiO₂膜,起增强透光率和保护Ag膜的作用^[10]。Ag膜和TiO₂膜的光学性能参数见表1^[16]。

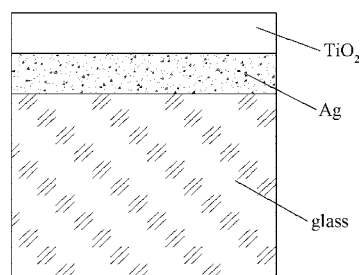


图1 Ag/TiO₂膜层结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Ag/TiO₂ film structure

表1 Ag膜和TiO₂膜的折射率和消光系数

Table 1 Refractive index and extinction coefficient of Ag film and TiO₂ film

波长/nm	折射率		消光系数	
	Ag膜	TiO ₂ 膜	Ag膜	TiO ₂ 膜
300	0.120	2.550	1.35	0
500	0.050	2.422	2.87	0
700	0.075	2.331	4.62	0
900	0.105	2.305	6.22	0
1 100	0.110	2.299	6.90	0

1.3.1 玻璃基底表面的清洗

玻璃基底表面干净与否会影响后面的镀膜效果,因此实验前要对其进行清洗,具体操作如下:

1)首先,将玻璃裁切成尺寸为90 mm × 85 mm × 5 mm的小方块,然后用无水乙醇擦拭;

2)将擦拭后的玻璃片放入超声波清洗机中,先用丙酮清洗15 min,再以无水乙醇超声清洗15 min;

3)将清洗干净的玻璃片放入真空干燥箱中烘干,待用。

1.3.2 Ag/TiO₂膜的制备

将清洗、烘干后的玻璃装入磁控溅射镀膜机,先对玻璃表面进行等离子清洗,以清除玻璃表面可能存在的二次污染,并增加其表面极性,提高膜基结合力;然后在玻璃表面镀膜。

镀膜过程分为两个阶段:先利用直流溅射在玻璃表面制备Ag膜,然后利用射频磁控溅射在Ag膜表面沉积TiO₂膜。具体的制备工艺参数如表2所示。

表2 Ag/TiO₂膜的制备工艺参数

Table 2 The fabrication process parameters of Ag/TiO₂ films

材料	溅射时间/ min	溅射功率/ W	氩气流量/ (mL·min ⁻¹)	本底真空度/ × 10 ⁻³ Pa
Ag	0.4~1.2	120	20	4
TiO ₂	5.0~25.0	150	20	4

制备 Ag/TiO₂ 复合膜的过程中, 基材与靶材之间的距离为 70 mm, 基片台的旋转速度为 10 r/min。

1.3.3 Ag/TiO₂ 复合膜膜层厚度的检测

在溅射功率稳定的情况下, 薄膜的厚度随溅射时间的延长而线性增加^[3]。因此, 可以通过改变溅射时间获得不同厚度 Ag 膜和 TiO₂ 膜的 Ag/TiO₂ 复合膜。采用 MN4 台阶形貌仪测量膜层的厚度。

1.3.4 Ag/TiO₂ 膜透光率与隔热性能的检测

选用紫外可见分光光度计检测复合膜的透光情况, 测量光波长范围为 350 ~ 1 000 nm。

采用如图 2 所示的自制隔热实验装置检测膜的隔热性能。

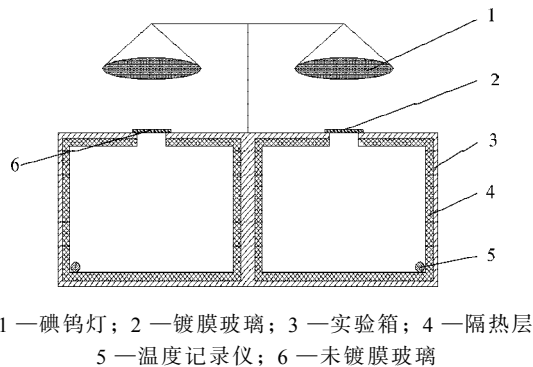


图 2 隔热实验装置结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of thermal insulation equipment

图 2 所示隔热实验装置的操作与工作原理如下: 首先, 将镀膜玻璃和未镀膜玻璃放在实验箱上方的左、右窗口处, 然后用 1 000 W 的碘钨灯模拟太阳光垂直照射玻璃 (碘钨灯距玻璃 40 cm), 待碘钨灯照射玻璃一段时间后, 左右箱内环境温度达一稳定状态, 此时, 用 RC-4 温度仪记录两个实验箱的温度, 两个记录仪的温度差值即为膜的隔热温差。

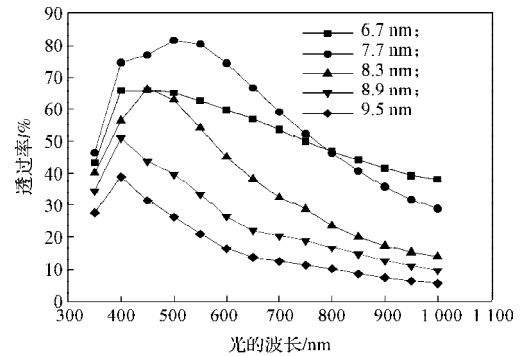
2 结果与分析

2.1 Ag 膜厚度对 Ag/TiO₂ 膜透光隔热性能的影响

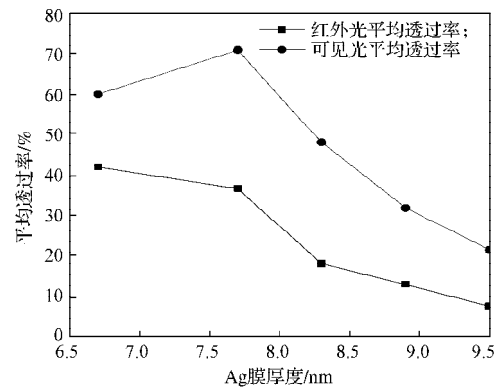
根据预备实验的结果, 设定 TiO₂ 膜的制备参数如下: 溅射时间为 15 min, 溅射功率为 150 W, 氩气流量为 20 mL/min, 本底真空度为 4×10^{-3} Pa; 制备 Ag 膜的氩气流量和本底真空度与制备 TiO₂ 膜的相同, 但设定其溅射功率为 120 W, 溅射时间为 0.4~1.2 min, 可得 Ag 膜厚度为 6.7~9.5 nm 的样品复合膜。图 3 所示为实验所得 Ag/TiO₂ 复合膜的透光隔热性能随 Ag 膜厚度变化的曲线。

由图 3a 可知, 所有 Ag/TiO₂ 样品膜的透光率均随着入射光波长的增加呈现出先上升后下降的变化趋

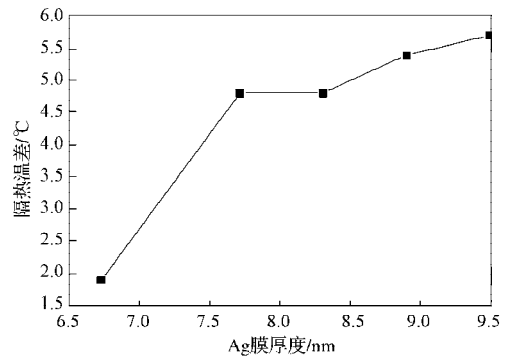
势。其中, 最大的透光率均位于 500 nm 以内, 即位于可见光区域; 且随着 Ag 膜厚度的增加, Ag/TiO₂ 膜的透光率波峰位置向短波方向移动, 且峰值逐渐减小。



a) 透光率



b) 平均透光率



c) 隔热温差

图 3 Ag 膜厚度对 Ag/TiO₂ 膜透光隔热性能的影响
Fig. 3 Effect of Ag film's thickness on transmittance and thermal insulation property of Ag/TiO₂ film

图 3b 和 c 显示, 当 Ag 膜厚度从 6.7 nm 增加到 9.5 nm 时, 红外光的平均透过率由 42.06% 减小到 7.70%, 隔热温差由 1.9 °C 增大到 5.7 °C; 而可见光的平均透过率则先增加后减少, 当 Ag 膜厚度为 7.7 nm 时, 复合膜的可见光平均透过率达最大值, 为 70.85%。这主要是因为随着 Ag 膜厚度的增加, 它对可见光和红外光的平均透过率会逐渐降低, 隔热效果越好, 隔热温差越大。图中显示, Ag 膜厚度为 6.7 nm 的透光率较厚度为 7.7 nm 的透光率低, 这主要是因为 Ag 膜

较薄时呈岛状,不连续^[15],因而其光学性能不稳定。随着溅射时间的延长,Ag膜厚度增加,薄膜微结构的差别越来越小,其物理性能趋于稳定。

2.2 TiO₂膜厚度对Ag/TiO₂膜透光隔热性能的影响

Ag膜的制备参数如下:溅射时间为0.6 min,溅射功率为120 W,氩气流量为20 mL/min,本底真空度为 4×10^{-3} Pa。制备TiO₂膜的氩气流量和本底真空度与制备Ag膜相同,但设定其溅射功率为150 W,溅射时间为5~25 min,可得TiO₂膜厚度为4.1~16.7 nm的复合样品膜。

图4所示为实验所得TiO₂膜厚度对Ag/TiO₂膜透光隔热性能的影响曲线。

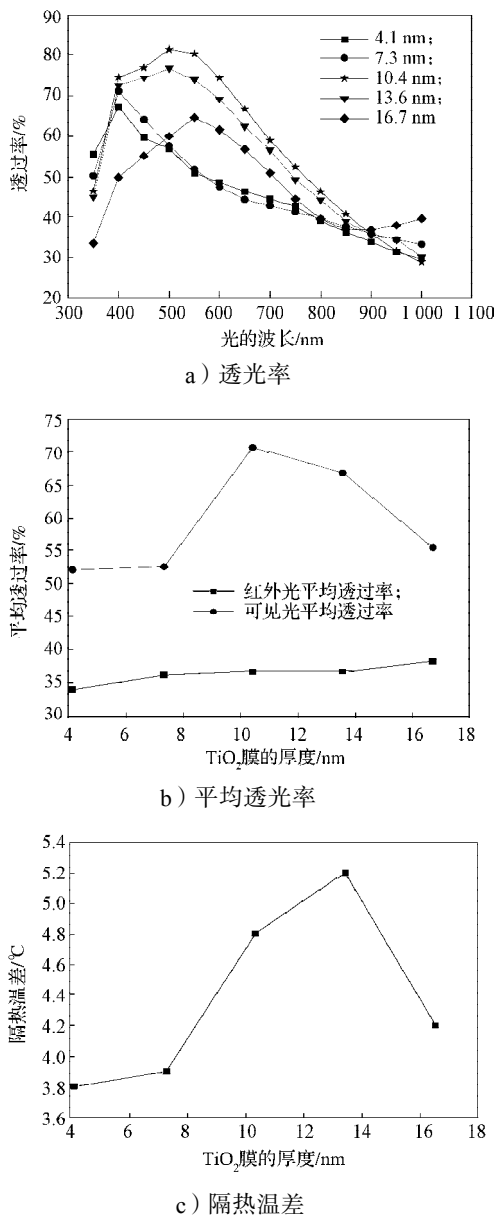


图4 TiO₂膜厚度对Ag/TiO₂膜透光隔热性能的影响
Fig. 4 Effect of TiO₂ film's thickness on transmittance and thermal insulation property of Ag/TiO₂ film

由图4a可以得知,随着TiO₂膜的厚度由4.1 nm增加到16.7 nm时,Ag/TiO₂膜的透光率峰值逐渐向长波方向移动。

图4b和图4c显示,当TiO₂膜厚度由4.1 nm增加到16.7 nm时,红外光的平均透过率由34.12%增大到38.28%,而可见光的平均透过率与隔热温差均呈现出先增大后减少的变化趋势。其中,当TiO₂膜的厚度为10.4 nm时,复合膜的可见光平均透过率达最大值,为70.85%;而当TiO₂膜的厚度为13.6 nm时,复合膜的隔热温差达最大值,为5.2 °C。这是因为,随着TiO₂膜厚度的增加,其组织的致密性与表面能增大,从而提高了Ag/TiO₂膜对可见光和红外光的增强透光率效果;但TiO₂膜过厚时,反而会降低可见光透过率与隔热效果。

3 结论

采用磁控溅射工艺,在普通的玻璃基体上制备了Ag/TiO₂复合膜,并通过透光、隔热性能实验,研究了各膜层厚度对Ag/TiO₂膜透光、隔热性能的影响。通过对实验结果的分析,可得到如下结论:

1) 当Ag/TiO₂复合膜中的Ag膜厚度由6.7 nm增加到9.5 nm时,复合膜的红外光平均透过率由42.06%减小到7.70%,而其隔热温差由1.9 °C增大到5.7 °C;随着Ag膜厚度的增加,复合膜的可见光平均透过率则呈现出先增加后减少的变化趋势,当Ag膜的厚度为7.7 nm时,复合膜的可见光平均透过率达最大值,为70.85%。

2) 当Ag/TiO₂复合膜中的TiO₂膜厚度由4.1 nm增加到16.7 nm时,复合膜的红外光平均透过率由34.12%增大到38.28%;而复合膜的可见光平均透过率与隔热温差均随着TiO₂膜厚度的增加呈现出先增大后减少的变化趋势。其中,当TiO₂膜厚度为10.4 nm时,复合膜的可见光平均透过率达最大值,为70.85%;而当TiO₂膜的厚度为13.6 nm时,复合膜的隔热温差达最大值,为5.2 °C。

参考文献:

- [1] 刘亦武,王倩,谭井华,等.生物降解聚丁二酸丁二醇/1,3-丙二醇酯的合成与表征[J].包装学报,2014,6(1):10-15.
LIU Yiwu, WANG Qian, TAN Jinghua, et al. Synthesis and Characterization of Biodegradable Copolyester (Succinic Acid-1,4-Butanediol-1,3-Propanediol)[J]. Packaging Journal, 2014, 6(1): 10-15.

- [2] 丁泽良, 董运超, 林长生. MgO过渡层对PET基SiO₂薄膜结合强度的影响[J]. 包装学报, 2015, 7(2): 16-20.
DING Zeliang, DONG Yunchao, LIN Changsheng. Effects of MgO Interlayer on Adhesion Strength of PET Substrate SiO₂ Film[J]. Packaging Journal, 2015, 7(2): 16-20.
- [3] 赵 腾. 汽车前挡风玻璃可热处理低辐射膜研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.
ZHAO Teng. Research on Heat Treatable Low-E Coatings Used for Vehicle Windshield[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2013.
- [4] 李丹之. 掺杂半导体/金属膜系的光谱透射反射特性[J]. 物理学报, 1999, 48(12): 2349-2357.
LI Danzhi. Spectral Transmission and Reflection of the Doping Semiconductor/Metal Films Systems[J]. Acta Physica Sinica, 1999, 48(12): 2349-2357.
- [5] 蔡 彬, 辛荣生, 石帅哲, 等. 银系红外低辐射膜的结构与光学性能分析[J]. 太阳能学报, 2012, 33(11): 1863-1866.
CAI Bin, XIN Rongsheng, SHI Shuaizhe, et al. Structure and Optical Property of Silver-Based Infrared Low Emittance Films[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2012, 33(11): 1863-1866.
- [6] 郭 煌. 银系低辐射薄膜Low-E膜的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
GUO Huang. Study on Low Emittance of Silver Films[J]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007.
- [7] ZHU W, TONG D, XU J, et al. Multifunctional Composite Multilayer Coatings on Glass with Self-Cleaning, Hydrophilicity and Heat-Insulating Properties[J]. Thin Solid Films, 2012, 526(1): 201-211.
- [8] JAAFAR N F, JALIL A A, TRIWAHYONO S, et al. Direct in Situ Activation of Ag⁰ Nanoparticles in Synthesis of Ag/TiO₂ and Its Photoactivity[J]. Applied Surface Science, 2015, 338: 75-84.
- [9] CHUANG Hawyeu, CHEN Donghwan. Fabrication and Photoelectrochemical Study of Ag/TiO₂ Nanoparticle Thin Film Electrode[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36: 9487-9495.
- [10] 胡 腾, 叶龙强, 李文玲, 等. 具有光催化性能的TiO₂-SiO₂/TiO₂两层增透膜的设计与制备[J]. 无机化学学报, 2014, 30(8): 1778-1782.
HU Teng, YE Longqiang, LI Wenling, et al. Preparation and Characterization of TiO₂-SiO₂/TiO₂ Two-Layer Antireflective Coating Photo-Catalyst[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2014, 30(8): 1778-1782.
- [11] 丁泽良, 林长生, 董运超, 等. 基材清洗工艺对SiO₂/PET膜基结合强度的影响[J]. 湖南工业大学学报, 2015, 29(1): 44-47.
DING Zeliang, LIN Changsheng, DONG Yunchao, et al. Effect of the Substrate Cleaning Process on the Adhesion Strength of SiO₂/PET Coating-Substrate System[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2015, 29(1): 44-47.
- [12] 丁泽良, 孙 敏, 王文韬. 溅射工艺参数对SiO₂/PET包装膜结合强度的影响[J]. 包装学报, 2013, 5(2): 26-29.
DING Zeliang, SUN Min, WANG Wentao. Effect of Process Parameters on the Adhesion Strength of SiO₂/PET Packaging Films by Magnetron Sputtering[J]. Packaging Journal, 2013, 5(2): 26-29.
- [13] 丁泽良, 黄志翔, 陈飞龙, 等. ZrTiAlN涂层的残余应力分析[J]. 湖南工业大学学报, 2015, 29(6): 1-5.
DING Zeliang, HUANG Zhixiang, CHEN Feilong, et al. Analysis of Residual Stress in ZrTiAlN Coating[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2015, 29(6): 1-5.
- [14] KIM J H, LEE H K, NA J Y, et al. Dependence of Optical and Electrical Properties on Ag Thickness in TiO₂/Ag/TiO₂ Multilayer Films for Photo Voltaic Devices[J]. Ceramics International, 2015, 41(1): 8059-8063.
- [15] MIAO D, JIANG S, SHANG S, et al. Infrared Reflective Properties of AZO/Ag/AZO Trilayers Prepared by RF Magnetron Sputtering[J]. Ceramics International, 2014, 40(8): 12847-12853.
- [16] 钟迪生. 真空镀膜: 光学材料的选择与应用[M]. 沈阳: 辽宁大学出版社, 2001: 59-72.
ZHONG Disheng. Selection and Application of Vacuum Coating Material for Optical Materials[M]. Shenyang: Liaoning University Press, 2001: 59-72.

(责任编辑: 廖友媛)

