

TiO₂膜层制备参数对 Ag/TiO₂ 复合膜隔热性能的影响

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2017.03.003

丁泽良 杨益辉
张诗森 王双雄

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玻璃基 Ag/TiO₂ 复合膜, 研究 TiO₂ 膜的射频功率、溅射时间、氩气流量和本底真空度 4 个制备参数对复合膜隔热性能的影响。结果表明: 复合膜的隔热温差随着射频功率、溅射时间、氩气流量、本底真空度的增加均呈现先增大后减少的变化趋势; 4 个制备参数对复合膜隔热温差的影响程度由大到小的顺序依次为本底真空度、溅射时间、射频功率、氩气流量; 4 个制备参数的较优组合为本底真空度 4×10^{-3} Pa, 射频功率 150 W, 溅射时间 15 min, 氩气流量 20 mL/min。

关键词: Ag/TiO₂ 膜; 磁控溅射; 隔热性能; 制备参数

中图分类号: O484

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2017)03-0025-06

0 引言

透光隔热膜通过选择性隔离太阳光辐射来实现采光与隔热之间的平衡, 即在满足国际规定的可见光平均透过率前提下, 尽可能多地阻隔红外光和紫外光^[1-2]。然而单层材料膜很难满足这一要求, 因此, 近年来科研工作者致力于复合膜的研究和开发, 以求解决这一问题。Ag/TiO₂ 复合膜作为一种典型的金属/电介质(M/D)双层膜, 兼具 Ag 膜的光谱选择性和 TiO₂ 膜的增透性^[3-4], 能克服金属 Ag 膜容易氧化失效的缺陷, 还能通过改变膜层的制备参数实现透光与隔热之间的平衡。

目前, 国内外学者对 Ag/TiO₂ 复合膜的研究主要集中在薄膜的透光率、电阻性能、光催化、自清洁和杀菌等方面^[5-13], 而对其隔热性能的研究鲜有报道。本文拟采用磁控溅射工艺^[14-16], 在玻璃基体上制备 Ag/TiO₂ 复合膜, 在 Ag 膜制备参数不变的前提下, 改变制备 TiO₂ 膜的 4 个参数, 即射频功率、溅射时间、氩气流量、本底真空度, 探讨其对 Ag/TiO₂ 复合膜

隔热性能的影响, 为进一步优化制备参数提供理论参考。

1 实验

1.1 材料

基底材料采用普通玻璃, 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, 上海和呈仪器制造责任有限公司生产; QUANTA FEG 250 场发射扫描电镜, 荷兰飞利浦公司生产; RC-4 温度仪, 徐州亚名仪器仪表有限公司生产。

收稿日期: 2016-12-15

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, 主要从事陶瓷材料及纳米涂层等方面的教学与研究, E-mail: xmcdzl@163.com

1.3 实验方法

将玻璃裁成尺寸为 $90\text{ mm} \times 85\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的小方块, 先用无水乙醇进行擦洗, 再分别用丙酮和无水乙醇超声清洗 15 min , 清洗完毕后放入真空干燥箱烘干待用; 然后将烘干后的玻璃装入磁控溅射镀膜机, 对玻璃表面进行等离子清洗, 以去除表面污垢和提高表面活性。采用磁控溅射工艺对玻璃表面进行镀膜, 首先用直流溅射方式在表面沉积 Ag 膜, 然后用射频溅射方式在 Ag 膜表面沉积 TiO_2 膜。制备过程中, 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 , Ag 膜的制备参数保持不变, 改变 TiO_2 膜的制备参数 (见表 1), 得到不同的 TiO_2 膜制备参数下的 Ag/ TiO_2 复合膜。复合膜的隔热性能采用自制的隔热实验装置检测^[17]。

表 1 Ag/ TiO_2 膜的制备工艺参数

Table 1 The fabrication process parameters of Ag/ TiO_2 films

材料	溅射时间 / min	溅射功率 / W	氩气流量 / ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	本底真空度 / (10^{-3} Pa)
Ag	0.6	120	20	4.0
TiO_2	5.0~25.0	100~300	10~30	0.7~10.0

2 结果与分析

2.1 TiO_2 膜制备参数对 Ag/ TiO_2 膜隔热性能的影响

2.1.1 射频功率

设定 TiO_2 膜的制备参数如下: 溅射时间 15 min , 氩气流量 20 mL/min , 本底真空度 $4.0 \times 10^{-3}\text{ Pa}$; 改变射频功率的大小, 得到其对 Ag/ TiO_2 膜隔热性能的变化曲线, 如图 1 所示。

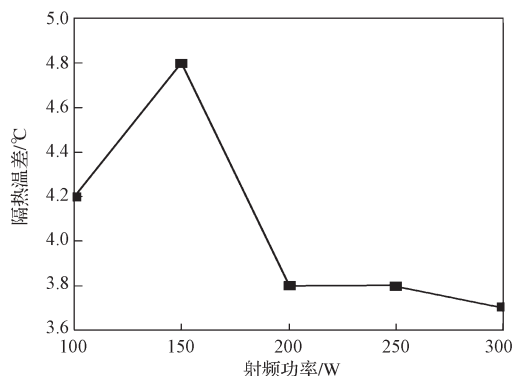


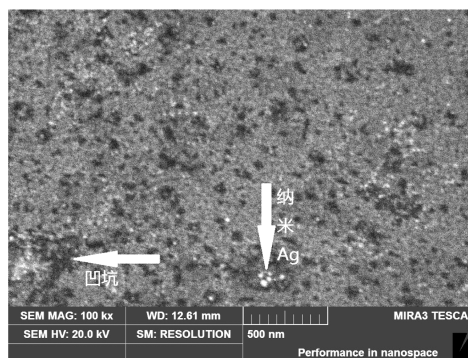
图 1 射频功率对 Ag/ TiO_2 膜隔热性能的影响

Fig. 1 Effect of radio frequency power on thermal insulation property of Ag/ TiO_2 film

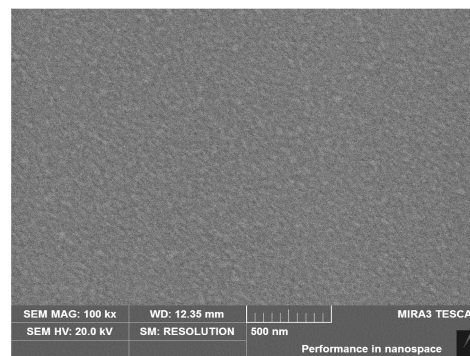
由图 1 可知, 随着射频功率的增大, Ag/ TiO_2 膜

的隔热温差先增大后减小; 其中射频功率为 150 W 时, 隔热温差达最大值, 为 $4.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这是因为射频功率较低时, 氩离子化的数量较少、能量较低, 对 TiO_2 靶材的轰击效果较差, 沉积在 Ag 膜表面的 TiO_2 膜较薄, TiO_2 膜层致密性较差, 不能很好地保护 Ag 膜, 使得 Ag 膜对红外光的反射减弱, 隔热温差较小。随着射频功率的增加, 对 TiO_2 靶材的轰击效果变好, 到达 Ag 膜表面的 TiO_2 粒子数量增加, 沉积在 Ag 膜表面的 TiO_2 膜变厚, TiO_2 膜增透效果变好, 光谱选择性增加, Ag/ TiO_2 膜的隔热性能提高。但是, 射频功率的增大会增加 TiO_2 膜粒子相互碰撞机会, 反而降低 TiO_2 膜的沉积速率, 使膜层变薄, 其增透效果变差, 光谱选择性减少。

图 2 为不同 TiO_2 膜射频功率的 Ag/ TiO_2 膜表面形貌。由图可知, 射频功率为 100 W 时, 膜层表面出现了较多的纳米 Ag 粒子和凹坑; 而射频功率为 150 W 时的复合膜表面组织致密, 膜层质量较好。



a) 100 W



b) 150 W

图 2 不同射频功率的 Ag/ TiO_2 膜表面形貌

Fig. 2 The SEM morphology of Ag/ TiO_2 surface with different RF powers

2.1.2 溅射时间

设定 TiO_2 膜的制备参数如下: 射频功率 150 W ,

氩气流量 20 mL/min, 本底真空度 4.0×10^{-3} Pa; 改变溅射时间, 得到其对 Ag/TiO₂ 膜隔热性能的影响曲线, 如图 3 所示。

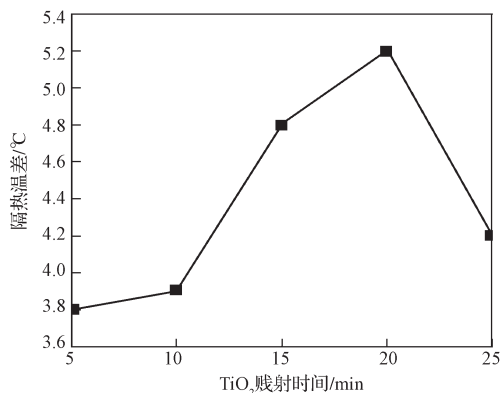


图 3 溅射时间对 Ag/TiO₂ 膜隔热性能的影响

Fig. 3 Effect of sputtering time on thermal insulation property of Ag/TiO₂ film

由图 3 可知, 随着 TiO₂ 膜溅射时间的增加, Ag/TiO₂ 膜的隔热温差呈现先增大后减小的变化趋势, 其中溅射时间为 20 min 时, 隔热温差达最大值, 为 5.2 ℃。这是因为随着溅射时间的增加, TiO₂ 膜组织的致密性提高、表面能增大, 对 Ag 膜的保护效果变好, 隔热温差变大; 但溅射时间过长, TiO₂ 膜组织的致密性下降, Ag/TiO₂ 膜的红外光平均透过率提高, 导致隔热温差变小。

2.1.3 氩气流量

设定 TiO₂ 膜的制备参数如下: 射频功率 150 W, 溅射时间 15 min, 本底真空度 4×10^{-3} Pa; 改变氩气流量的大小, 得到其对 Ag/TiO₂ 膜隔热性能的影响曲线, 如图 4 所示。

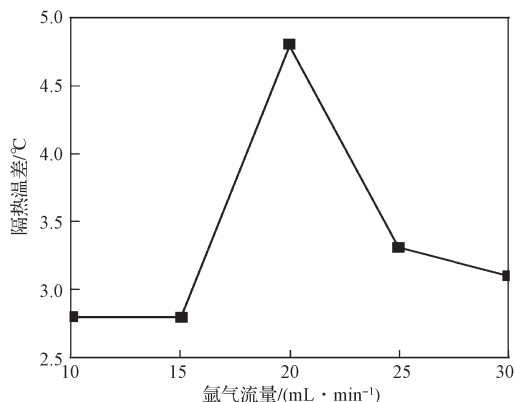
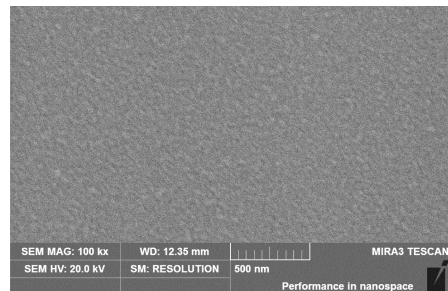


图 4 氩气流量对 Ag/TiO₂ 膜隔热性能的影响

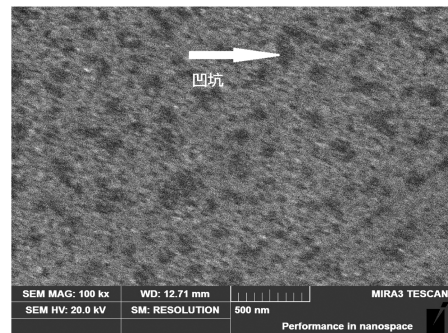
Fig. 4 Effect of argon flow on thermal insulation property of Ag/TiO₂ film

由图 4 可知, 随着氩气流量的增加, Ag/TiO₂ 膜的隔热温差呈现出先增大后减小的变化趋势, 其中氩气流量为 20 mL/min 时, Ag/TiO₂ 膜的隔热温差达最大值, 为 4.8 ℃。这是因为氩气流量过小时, 电离出的氩离子较少, 被溅射出的 TiO₂ 粒子也较少, 沉积的 TiO₂ 膜厚度较薄, 没有完全覆盖 Ag 膜表面, 隔热过程中, Ag 膜对光的反射较弱, 隔热性能较差, 隔热温差小; 当氩气流量较大时, TiO₂ 粒子受碰撞次数增加, 沉积的 TiO₂ 膜厚度变薄, 膜层致密性变差, 隔热温差变小。

图 5 显示的是不同氩气流量的 Ag/TiO₂ 膜表面形貌。由图可知, 氩气流量为 20 mL/min 时, Ag/TiO₂ 膜层表面致密性较好, 颗粒比较均匀; 而氩气流量为 30 mL/min 时, Ag/TiO₂ 膜层表面有大小不一的颗粒, 致密性较差, 存在凹坑。



a) 20 mL/min



b) 30 mL/min

图 5 不同氩气流量的 Ag/TiO₂ 膜表面形貌

Fig. 5 The SEM morphology of Ag/TiO₂ surface with different argon flow

2.1.4 本底真空度

设定 TiO₂ 膜的制备参数如下: 射频功率 150 W, 溅射时间 15 min, 氩气流量 20 mL/min; 改变本底真空度, 得到其对 Ag/TiO₂ 膜隔热性能的影响曲线, 如图 6 所示。图中以绝对压力表示真空度, 绝对压力数值越大, 真空度越低。由图可知, 随着本底真空度的降低, Ag/TiO₂ 复合膜的隔热温差呈现出先增

大后减小的变化趋势,其中本底真空度为 4×10^{-3} Pa 时,复合膜的隔热温差达最大值,为 4.8°C 。本底真空度较低时,制备的 TiO_2 膜层较薄,膜层致密性较差,隔热温差小;而本底真空度较高时,沉积的 TiO_2 膜厚度较厚,膜层的表面质量较差,且较厚的 TiO_2 膜光谱选择性较弱,红外光平均透过率较高,隔热温差较小。

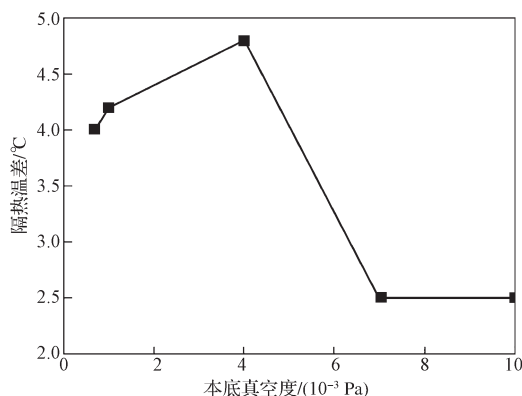
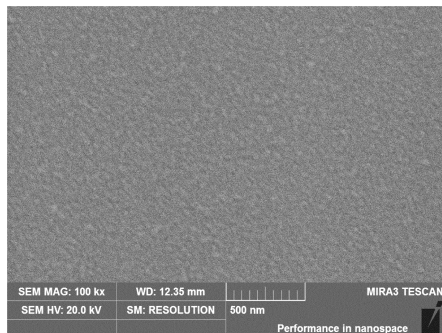


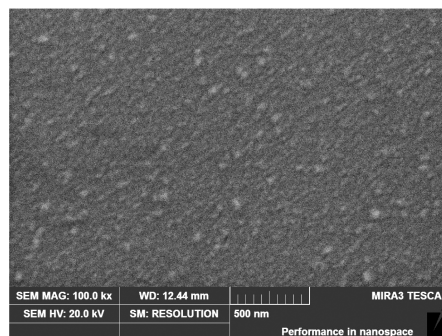
图 6 本底真空度对 Ag/TiO_2 膜隔热性能的影响

Fig. 6 Effect of background vacuum degree on thermal insulation property of Ag/TiO_2 film

图 7 为不同本底真空度的 Ag/TiO_2 膜表面形貌。



a) 4×10^{-3} Pa



b) 7×10^{-4} Pa

图 7 不同本底真空度的 Ag/TiO_2 膜表面形貌

Fig. 7 The SEM morphology of Ag/TiO_2 surface with different background vacuum degree

由图 7 可知,本底真空度为 4×10^{-3} Pa 时, Ag/TiO_2 膜表面相对致密;而本底真空度为 7×10^{-4} Pa 时,膜层表面凹凸不平,其质量相对较差。

2.2 TiO_2 膜层制备参数的优化

以隔热温差作为优化目标,采用正交试验分析法,选取制备 TiO_2 膜层的射频功率、溅射时间、氩气流量和本底真空度 4 个参数,每个参数选用 3 个水平,构成 $L_9(3^4)$ 正交试验表,分析结果如表 2 所示。

表 2 $L_9(3^4)$ 正交试验结果

Table 2 $L_9(3^4)$ orthogonal experiment results

编号	本底真空度 / Pa	射频 功率 /W	溅射时间 / min	氩气流量 / ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	两次隔热 温差之和 / $^\circ\text{C}$
1	1.0×10^{-2}	100	5	10	5.1
2	1.0×10^{-2}	150	15	20	6.5
3	1.0×10^{-2}	300	25	30	5.3
4	4.0×10^{-3}	100	15	30	7.8
5	4.0×10^{-3}	150	25	10	7.5
6	4.0×10^{-3}	300	5	20	7.7
7	0.7×10^{-3}	100	25	20	6.7
8	0.7×10^{-3}	150	5	30	7.7
9	0.7×10^{-3}	300	15	10	7.5
L_{1j}	16.9	19.6	20.5	20.1	
L_{2j}	23.0	21.7	21.8	20.9	
L_{3j}	21.9	20.5	19.5	20.8	
R_j	6.1	2.1	2.3	0.8	

由表 2 结果可知:

1) 制备 TiO_2 膜层的射频功率、溅射时间、氩气流量和本底真空度 4 个参数中,对 Ag/TiO_2 复合膜隔热性能的影响程度由大到小的顺序依次是本底真空度、溅射时间、射频功率和氩气流量。

2) 4 个制备参数的较优组合为本底真空度 4×10^{-3} Pa,射频功率 150 W,溅射时间 15 min,氩气流量 20 mL/min。

3 结论

采用磁控溅射工艺,在玻璃基体上制备了 Ag/TiO_2 复合膜,并研究了 TiO_2 膜制备参数对 Ag/TiO_2 膜隔热性能的影响,利用正交试验法对制备参数进行了优化。通过对实验结果的分析,得到如下结论:

1) 隔热温差随着射频功率、溅射时间、氩气流量、本底真空度的增加均呈现先增大后减小的变化趋势。其中,射频功率为 150 W,溅射时间为 20 min 时,氩气流量为 20 mL/min,本底真空度为 4×10^{-3} Pa 时,隔热温差均达最大值。

2) 本实验条件下,制备 TiO_2 膜层的射频功率、

溅射时间、氩气流量和本底真空度 4 个参数中, 对 Ag/TiO₂ 复合膜隔热性能的影响程度由大到小的顺序依次为本底真空度、溅射时间、射频功率、氩气流量。4 个制备参数的较优组合为本底真空度 4×10^{-3} Pa, 射频功率 150 W, 溅射时间 15 min, 氩气流量 20 mL/min。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 张 明, 潘永强, 陈 佳, 等. 光谱选择反射型太阳隔热膜研究 [J]. 表面技术, 2015, 44(4): 79-83.
ZHANG Ming, PAN Yongqiang, CHEN Jia, et al. Design and Fabrication of Spectral Selective Reflection Type Solar Heat Insulation Film[J]. Surface Technology, 2015, 44(4): 79-83.
- [3] 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.
- [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] KUO Donghau, HSU Weiting, YANG Yiyuan. From the Fluorescent Lamp-Induced Bactericidal Performance of Sputtered Ag/TiO₂ Films to Re-Explore the Photocatalytic Mechanism[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 184(1): 191-200.
- [6] ZHAO Weijie, ZHANG Zhicheng, ZHANG Jing, et al. Synthesis of Ag/TiO₂/graphene and Its Photocatalytic Properties Under Visible Light[J]. Materials Letters, 2016, 171: 182-186.
- [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 AgO 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] RYU Su-Yeol, CHUNG Jae Woo, KWAK Seung-Yeop. Dependence of Photocatalytic and Antimicrobial Activity of Electrospun Polymeric Nanofiber Composites on the Positioning of Ag/TiO₂ Nanoparticles[J]. Composites Science and Technology, 2015, 117(3): 9-17.
- [11] SUN Xueni, TATARCHUK Bruce J. Photo-Assisted Adsorptive Desulfurization of Hydrocarbon Fuels over TiO₂ and Ag/TiO₂[J]. Fuel, 2016, 183: 550-556.
- [12] HUSSAIN Muhammad, TARIQ Saima, AHMAD Mashkoor, et al. Ag/TiO₂ Nanocomposite for Environmental and Sensing Applications[J]. Materials Chemistry and Physics, 2016, 181: 94-203.
- [13] 许平昌, 柳 阳, 魏建红, 等. 溶剂热法制备 Ag/TiO₂ 纳米材料及其光催化性能 [J]. 物理化学学报, 2010, 26(8): 2261-2266.
XU Pingchang, LIU Yang, WEI Jianhong, et al. Solvothermal Preparation of Ag/TiO₂ Nanoparticles and Their Photocatalytic Activity[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(8): 2261-2266.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 丁泽良, 陈飞龙, 黄志翔, 等. 膜层厚度对 Ag/TiO₂ 膜透光隔热性能的影响 [J]. 包装学报, 2016, 8(2): 15–19.
- DING Zeliang, CHEN Feilong, HUANG Zhixiang, et al. Effects of Film Layer Thickness on Transmittance and Thermal Insulation of Ag/TiO₂ Films[J]. Packaging Journal, 2016, 8(2): 15–19.

Influences of TiO₂ Film Preparation Parameters on Thermal Insulation Properties of Ag/TiO₂ Composite Films

DING Zeliang, YANG Yihui, ZHANG Shimiao, WANG Shuangxiong

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

Abstract: The Ag/TiO₂ composite film was prepared on glass substrate by magnetron sputtering, while the influences of TiO₂ film preparation parameters, including sputtering power, sputtering time, argon flow and vacuum degree on thermal insulation of Ag/TiO₂ films were studied. Results showed that the temperature difference in thermal insulation firstly increased and then decreased with the increase in RF sputtering power, sputtering time, argon flow and vacuum degree. In terms of influence of the parameters on the temperature difference of the composite film, the importance degree in descending order was vacuum background, sputtering time, RF power, argon flow rate. The optimal combination of the four preparation parameters was with background vacuum of 4×10^{-3} Pa, radio power of 150 W, sputtering time of 15 min and argon flow of 20 mL/min.

Keywords: Ag/TiO₂ composite film; magnetron sputtering; thermal insulation property; preparation parameter