氮化钛作为新型节能玻璃涂层的研究

郑鹏飞　赵高凌*　张天播　吴历清　汪建勋　韩高荣

(浙江大学材料系硅材料国家重点实验室, 杭州 310027. * 联系人, E-mail: glzhao@zju.edu.cn)

摘要　利用常压化学气相沉积法(APCVD)以四氯化钛($TiCl_4$)和氨气(NH_3)作为反应物在玻璃基板上沉积制备了氮化钛(TiN)薄膜. 分别用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、四探针电阻仪和分光光度计等对 TiN 薄膜的结晶性能、微观结构、表面形貌和光学、电学性能进行了分析. 结果表明, 制备的 TiN 薄膜厚度为 500 nm, 具有 NaCl 型面心立方结构并表现出(200)晶面的择优取向, 薄膜的晶粒大小分布均匀. 在可见光区的透射率达到 60%, 反射率小于 10%. 在近红外光区的反射率达 40%以上. 方块电阻为 34.5 Ω, 按照 Drude 理论可以计算出薄膜的中远红外反射率为 71.5%, 说明制备的 TiN 薄膜在保证足够取光的条件下表现出良好的节能性能.

关键词　氮化钛　常压化学气相沉积法　节能涂层

低辐射镀膜玻璃由于其优良的节能性能在建筑领域备受关注. 低辐射镀膜玻璃的节能功能源于其对中远红外光的反射, 以减少人体的热量通过窗玻璃向外遗失[1~3]. 根据Kirchhoff定律[4]和Drude理论[5], 薄膜在中远红外区光反射率与其电学性能密切相关. 低电阻率薄膜在中远红外区具有高的反射率, 从而具有低辐射性能. 目前, 低辐射玻璃可分为以金属(例如银)为基体的多层膜玻璃[6]和以氧化锡半导体为基体的单层膜玻璃[7]. 前者是多层膜, 只能离线生产, 后者可以在浮法线上在线生产, 但低辐射性能不及前者. 为了寻求更有效、更易生产的节能镀膜玻璃, 本研究提出将TiN薄膜用作玻璃的节能涂层. 理由如下: (ⅰ) TiN薄膜具有低的电阻率[8~10], 应该具有低辐射性能; (ⅱ) TiN薄膜在可见光区具有较高的透射率[9], 可以保证其作为窗的功能; (ⅲ) TiN薄膜在近红外光区也有一定的反射率[10], 对这部分能量也有隔热作用, 可以用作比低辐射薄膜具有更广能量范围节能的高效节能膜; (ⅳ) TiN薄膜的制备可以用化学气相沉积法在浮法玻璃生产线上实现, 不但方便快捷, 而且可以利用生产线上的热能作为镀膜的热源, 降低制备成本.

用常压化学气相沉积法(APCVD)在玻璃基板上沉积制备TiN薄膜. 反应物为纯度是 98%的$TiCl_4$ 和99.999%的NH_3, 以纯度为 99.99%的N_2 作为载气和保护气体进行反应, 化学反应方程式[11,12]为

$$6TiCl_4 + 8NH_3 \rightarrow 6TiN + N_2 + 24HCl \qquad (1)$$

本文取反应温度为 600℃, 反应时间为 120 s, $TiCl_4$ 的流量(用载气 N_2 的流量来表征)为 300 sccm, NH_3 的流量为 150 sccm. 以 N_2 的流量为 900 sccm 时所制备的 TiN 镀膜玻璃为研究对象, 对其结晶性能、微观结构及其光学和电学性能进行研究, 探讨其作为节能玻璃的可能性.

图 1 是 TiN 镀膜玻璃样品的 XRD 谱(用理学电机株式会社生产的 D/max-RA 型转靶 X 射线衍射仪测试得到). 由图 1 可知, TiN 薄膜的晶体结构为 NaCl 型面心立方结构. 在衍射角 2θ 为 42.6°的(200)晶面上出现强烈的衍射峰, 表明发生了(200)晶面的择优取向. 图 2 是样品的扫描电子显微镜(SEM)照片(用 PHILIPS 公司制造的 FEI SIRION 型场发射扫描电子

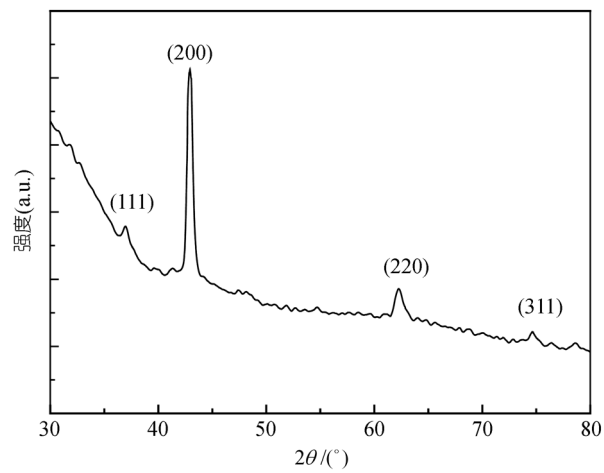


图 1　TiN 薄膜样品的 X 射线衍射图

2006-11-24 收稿, 2007-04-03 接受
国家自然科学基金(批准号: 50372060 和 50672086)资助项目

显微镜测试得到). 通过 FESEM 观察还发现, TiN 薄膜样品的表面连续致密, 晶粒大小分布均匀, 这一点通过原子力显微镜测试(AFM-Ⅱ型原子力显微镜)也得到了证实, 如图 3 所示. 另外, 从样品断面的 SEM 照片观察到薄膜厚度为 500 nm. TiN 镀膜玻璃样品的透射光谱和反射光谱如图 4 所示, 为了比较, 图 4 中也给出了玻璃基板的透射光谱和反射光谱(用日立公

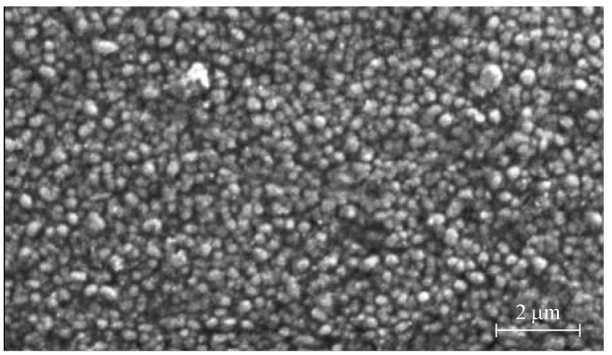


图 2 TiN 薄膜样品的扫描电子显微镜照片

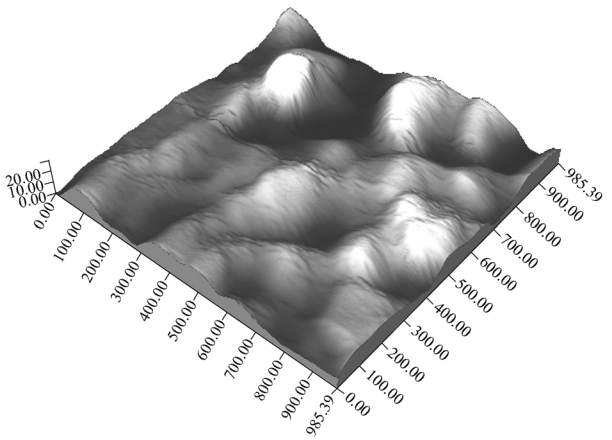


图 3 TiN 薄膜样品的原子力显微镜三维分析图

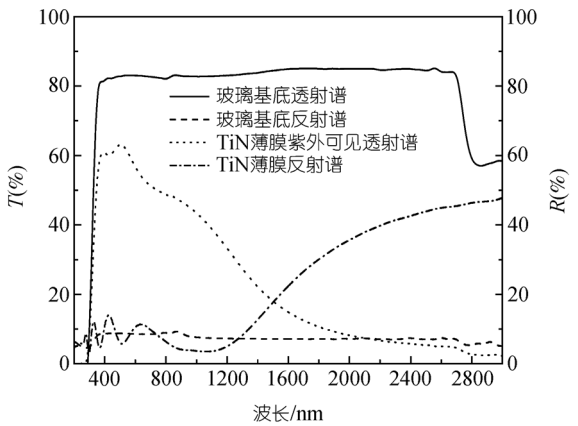


图 4 TiN 薄膜样品的紫外-可见光谱

司生产的 U-4100 型分光光度计测试得到). 用 XX-2 型方块电阻仪测试得到样品的方块电阻为 34.5 Ω.

TiN薄膜是一种类金属薄膜. 对于这样的薄膜而言, 等离子体共振波长λ_p是决定薄膜光学性能发生突变的临界点. 在可见和近红外区, λ_p决定了透明导电膜透射率的波长上限和反射率的波长下限. 由Drude理论 [5]可知, 电磁波射入薄膜, 由于电磁波的磁场作用, 在薄膜的表面层, 垂直于磁场方向会产生感生电流. 这种感生电流形成波源, 在感应电流周围连续发出磁场和与其垂直的感生电场. 这种向电磁波到来方向辐射的现象就是电磁波的反射. 导体中的电子密度由于热的波动而产生稀疏部分, 发生使其还原状态的电场. 凭借这种电场, 电子向密度小的地方移动. 但是由于惯性, 电子会产生振动, 这就是等离子体振动. 自由电子吸收的最大等离子波长可用下式表示:

$$\lambda_p = 2\pi c_0 \left(\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_l m^*} - \gamma^2 \right)^{-1/2}, \quad (2)$$

其中 N 是自由电子的浓度, ε_0和ε_l分别是真空介电常数和薄膜的高频介电常数, γ 为阻尼系数, $\gamma = e/m^*\mu$, μ 为自由载流子的迁移率, m^*为导带中自由电子的有效质量, e 为电子电荷. λ_p 为等离子共振点, 位于可见光或近红外光区. 膜对波长较大的红外光($\lambda > \lambda_p$)高反射, 对波长较小的可见光($\lambda < \lambda_p$)高透射. 这是 TiN 薄膜样品的透射谱在红外光区低透过, 反射谱在红外光区高反射(图 4 所示)的实质原因. 从(2)式中可以看出, 随着薄膜中载流子浓度的增大, 等离子体共振波长λ_p 有向短波方向移动的趋势.

对于满足$\lambda \gg \lambda_p$的长波高反射膜, 红外的反射率R_{IR}随着电阻率ρ 的减小而增大. 另外, 当膜非常薄时, 方块电阻$R_{\square}$越小, 红外反射率R_{IR}就越大, 由Drude理论得到近似公式 [5]:

$$R_{IR} = \left(1 + 0.0053 R_{\square}\right)^{-2}. \quad (3)$$

低辐射薄膜玻璃的绝热性能一般用辐射率ε表示. Kirchhoff定律 [4]认为, 在相同温度下材料的辐射率ε与吸收率A相等, 在波长大于 4.5 μm的红外区域, 由于玻璃本体中Si—O键振动引起的强烈吸收导致对红外的完全失透, 因此玻璃对于波长大于 4.5 μm的红外波段的电磁波只有吸收和反射. 设R为玻璃表面对电磁波辐射的反射率, 则吸收率A=1–R, 根据以上定律有如下关系:

$$\varepsilon = 1 - R. \quad (4)$$

(4)式表明对红外辐射具有高反射率的材料也具有低的辐射率. 反射率越高, 辐射率就越低, 节能玻璃的节能效果就越好.

将本研究的样品的方块电阻 34.5 Ω代入(3)式, 得到其在中远红外的反射率, R_{IR} = 71.5%, 表明其具有较好的低辐射功能. 这也可以从样品的光谱(如图 4)得到证实. 从玻璃基板的图谱中可以看到, 普通玻璃无论在可见光区还是在近红外区其透射率均高于 80%, 反射率均低于 10%, 对太阳光谱无选择性. 而 TiN 镀膜玻璃样品的透射光谱只保持了在 380~760 nm 的可见光范围内的高透射率(达 60%), 满足了玻璃窗取光的要求. 随着波长的增加, 透射率从 60%左右急剧下降到波长为 2 μm 时的 10%以下, 阻断了大量的近红外辐射, 起到了很好的隔热效果. 再看 TiN 镀膜玻璃样品反射光谱, 在可见光谱范围内保持了较低的反射率, 平均反射率不超过 10%, 这样就很好地避免了因反射大量可见光而造成的光污染, 具有很好的环保效果. 在 1050 nm 处出现了反射率的极小值, 这点所对应的波长即是等离子共振波长λ_p, 波长大于λ_p 的红外波长区域, 薄膜的反射率呈显著的增长趋势, 在 2.5 μm 时其反射率达 40%以上. 这与前面 Drude 理论的讨论是符合的. 根据 Drude 理论和 Kirchhoff 定律可知, 在中远红外部分随着波长的增加, 薄膜的反射率会急剧增加. 从图 4 中 TiN 薄膜样品的红外部分反射光谱的走向趋势可知, 在中远红外部分的反射率达到 70%是完全可能的. 由此可知, TiN 薄膜对太阳光谱的透过具有很好的选择性.

与制备工艺成熟的低辐射镀膜玻璃(SnO_2低辐射薄膜通过适当的掺杂, 在中远红外区的反射率可以达到 80%~95%[13~15]; 多层的低辐射镀膜玻璃在中远红外区的反射率可以达到 90%[7])相比, 虽然本研究所得样品在中远红外区的反射率还是有些低, 但与 SnO_2 低辐射薄膜比, 它具有隔热功能的优势; 与多层低辐射薄膜比, 它具有可以在线生产的优势. 拟通过提高其结晶性能等方法进一步降低方块电阻, 以提高其反射率.

综上所述, TiN 薄膜在可见光区有较高的透射率(保证了取光的要求)和低的反射率(无光污染), 同时在近红外区有较高的反射率(有隔热作用), 而且在中远红外有高的反射率(具有低辐射作用), 是一种比普通低辐射薄膜(只在中远红外有高的反射率)更具有应用前景的高效节能膜. 并且适合于浮法玻璃在线 APCVD 连续镀膜, 生产工艺简单, 成本低, 有望成为高效节能玻璃领域中一种很有前途的薄膜材料.

参 考 文 献

1 Hammarberg E, Roos A. Antireflection treatment of low-emitting glazings for energy efficient windows with high visible transmittance. Thin Solid Films, 2003, 442: 222—226[DOI]

2 Del Re M, Gouttebaron R. Study of the optical properties of AlN/ZrN/AlN low-e coating. Surf Coat Tech, 2004, 180-181: 488—495[DOI]

3 Chiba K, Takahashi T. Low-emissivity coating of amorphous diamond-like carbon/Ag-alloy multilayer on glass. Appl Surf Sci, 2005, 246: 48—51[DOI]

4 Kauer E. Generating light with selective thermal radiators. Phlips Tech Rev, 1965, 26(2): 33—47

5 Frank G, Kauer E, Kostlin H. Transparent heat-reflecting coatings based on highly doped semiconductors. Thin Solid Films, 1981, 77: 107—117[DOI]

6 Ando E, Miyazaki M. Moisture resistance of the low-emissivity coatings with a layer structure of Al doped ZnO/Ag/Al doped ZnO. Thin Solid Films, 2001, 392: 289—293[DOI]

7 Ma H L, Zhang D H. Large scale fluorine doped textured transparent conducting SnO_2 films deposited by atmospheric pressure chemical vapour deposition. Thin Solid Films, 1997, 298: 151—155[DOI]

8 Mendibide C, Steyer P. Formation of a semiconductive surface film on nanomultilayered TiN/CrN coatings and its correlation with corrosion protection of steel. Surf Coat Tech, 2005, 200: 109—112[DOI]

9 Durusoy H Z, Duyar O, Aydinli A. Influence of substrate temperature and bias voltage on the optical transmittance of TiN films. Vacuum, 2003, 70: 21—28[DOI]

10 Kurtz S R, Gordon R G. Chemical vapor deposition of titanium nitride at low temperature. Thin Solid Films, 1986, 140: 277—290[DOI]

11 Gordon R. Chemical vapor deposition of coatings on glass. J Non-Cryst Solids, 1997, 218: 81—91[DOI]

12 Huang H H, Hon M H. Effect of N_2 addition on growth and properties of titanium nitride films obtained by atmospheric pressure chemical vapor deposition. Thin Solid Films, 2002, 416: 54—61[DOI]

13 Mavrodiev G, Gajdardziska M, Novkovski N. Properties of SnO_2:F films prepared on glass substrates by the spraying method. Thin Solid Films, 1984, 113: 93—100[DOI]

14 Kalbskopf R. Continuous chemical vapour deposition of tin oxide. Thin Solid Films, 1981, 77: 65—66[DOI]

15 Russo D A, Lindner G H. Liquid coating composition for producing high quality, high performance fluorine-doped tin oxide coatings. US Patent, 4601917, 1986