

文章编号: CN31-1363(2000)02-0371-05

ITO 的热辐射性质与等离子波长关系的实验研究

陈 颢¹, 葛新石¹, 胡行方²

(1. 中国科学技术大学热科学与能源工程系, 合肥 230026; 2. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 热镜膜具有广泛的应用背景, 特别是将其沉积在柔性的黑色底衬上, 就能获得不同于通常的、必须用发射率很低的金属做衬底的太阳能选择性吸收表面。采用衬底不加温的普通 RF 溅射技术制备单层 ITO 热镜膜, 并对它们的热辐射性质与等离子波长之间的关系进行了实验研究。研究表明, 对于单层 ITO 热镜膜, 同时具有最小的发射率和最小的对太阳辐射的反射率是困难的。但是, 等离子波长可以作为预测太阳能热利用领域使用的单层 ITO 热镜膜热辐射性质的一个判据。

关 键 词: 热镜膜; 热辐射性质; 太阳能选择性吸收表面

中图分类号: O 484 **文献标识码:** A

1 引言

对到达地面的太阳辐射 ($0.3\sim 2.5\mu\text{m}$) 具有高透过率而对长波热辐射 ($>2.5\mu\text{m}$) 具有高反射率 (因而发射率很低) 的光学薄膜层常称热镜膜 (Heat Mirror Films)。将热镜膜和玻璃 (或透明塑料) 组合在一起就成为低发射率透明覆盖体, 它们在建筑节能和交通工具的窗体以及太阳能光电和光热利用中具有广泛的应用背景。如果将热镜膜和普通黑色底衬相结合, 就能获得对太阳辐射吸收率高而本身发射率低的选择性吸收表面。因为它不需要低发射率的金属衬底, 所以这是一种不同于通常的依靠膜层本身吸收太阳辐射和底衬的发射率必须低的选择性吸收表面^[1], 易于制备和推广。

为获得性能优越的热镜, 常需采用多层“夹心面包”型膜系, 但这类膜系的制备成本高, 其广泛应用受限。

单层透明氧化物半导体导电膜也具备热镜膜所需的热辐射性质, 在已知的透明氧化物半导体中, ITO (Indium Tin Oxides) 膜不仅在太阳辐射区的透过率较高, 在长波热辐射区的反射率也较高^[2]。所以 ITO 作为热镜很具优势。对于 ITO 膜, 过去都是将它作为透明导电膜应用, 故主要是研究其光学和电学性能, 以及制备工艺对这些性能的影响^[3~8]。将 ITO 膜做为热镜膜应用, 首先必须了解其热辐射性质, 但针对其热辐射性质的研究还是空白。

本工作采用衬底不加温的 RF 溅射技术在玻璃和聚酰胺膜上, 制备单层 ITO 热镜膜, 并对其热辐射性质进行实验研究, 首次报道了单层 ITO 热镜膜的热辐射性质与等离子波长

收稿日期: 1999-05-06, 收到修改稿日期: 1999-06-08

作者简介: 陈 颢, 男, 1964 年生, 博士研究生

关系的实验研究结果. 实验表明, 对于单层 ITO 热镜膜, 同时具备最小的发射率和最小的对太阳辐射的反射率是困难的.

2 试样制备

本文根据过去对 ITO 的研究^[9,10], 采用衬底不加温的 RF 溅射法制备 ITO 膜. 衬底分别为玻璃和聚酰鞍膜. 靶材为含 10wt%SnO₂ 的烧结铟、锡氧化物靶, 靶的直径为 100mm. 溅射系统的电极电压: 0~3kV; 频率: 10~13.6MHz; 水冷却靶与衬底之间的距离保持为约 50mm. 溅射室中的气氛为 Ar 和 O₂ 的混合气体. 对所有试样, 预溅射时间均为 18min. 制备过程中, 混合气体中氧的浓度均相同. 改变沉积速率制备不同的样品.

3 试样测试

由于测量沉积在软性聚酰鞍膜或黑色塑料上 ITO 膜的厚度 d 、近法向透过率 $\tau_n(\lambda)$ 和反射率 $\rho_n(\lambda)$ 很困难. 所以每一次制备试样, 同时采用玻璃和软性塑料作为沉积的衬底, 而将在玻璃上沉积的样品用于实验测量. 其中个别样品 (表 1 中的 A) 还用了 Si 片做衬底, 在 Si 片上沉积的 ITO 膜用于 AFM 分析.

样品的方块电阻 R_2 用四探针法测定. ITO 膜的厚度 d 用 Taylor-Hobsen 台阶仪测定. 试样的电导率 σ 按 $\sigma = (R_2 \cdot d)^{-1}$ 确定. 试样在 0.35~2.5 μm 光谱区的近法向透过率 $\tau_n(\lambda)$ 及反射率 $\rho_n(\lambda)$, 用紫外-可见光-近红外分光光度计 (岛津 UV-365) 测定. 在 2.5~25 μm 光谱区的近法向反射率 $\rho_n(\lambda)$ 用 Magna-IRTM 分光光度计 (Nicolet) 测定. 法向发射率 ϵ_n 采用上海硅酸盐研究所研制的便携式法向发射率测量仪测定^[11]. 沉积速率 Γ 由 $\Gamma = \frac{d}{t}$ 确定, 其中 t 是沉积时间.

表 1 8 个 ITO 热镜膜样品的工艺参数及有关的物性参数

Table 1 Technological parameters and relative physical properties of 8 ITO HMF samples

Sample	Sputtering voltages/V	Γ /nm·min ⁻¹	σ /10 ⁵ Ω ⁻¹ ·μm ⁻¹	λ_p /nm	τ_v	ρ_s	ϵ_n
A	1800	13.2	2.16	1850	>0.80	0.18	0.194
B	1800	13.6	2.19	1820	>0.80	0.14	0.191
C	2000	14.0	2.84	1770	>0.85	0.14	0.178
D	2000	14.4	3.45	1610	>0.90	0.12	0.162
E	2200	21.0	3.97	1440	>0.80	0.15	0.160
F	2200	21.5	3.38	1420	>0.85	0.13	0.170
G	2600	30.7	2.90	1380	>0.75	0.17	0.178
H	2600	30.9	3.51	1360	>0.75	0.16	0.157

Note: Γ : deposition rate, σ : conductivity, λ_p : plasma wavelength, τ_v : transmittance in the visible range, ρ_s : reflectance in the solar range, ϵ_n : normal emissivity

4 结果和讨论

等离子波长 λ_p 的值由样品在 $0.35 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 光谱区的近法向透过率和反射率二条曲线的交点确定^[9,10], 对 ρ_s 的计算是将到达地面的太阳光谱分成包含能量相同的 50 个波长间隔 $\Delta\lambda_i$, 即每个 $\Delta\lambda_i$ 占太阳辐射的份额为 2%. λ_i 为对应于 $\Delta\lambda_i$ 波长间隔中心的波长. 取这 50 个 $\rho_{s,i}$ 的平均值, 该平均值即为 ρ_s (详见 [9]).

表 1 列出了所制备 ITO 样品的实验数据, 图 1 显示了表 1 所列样品的 ε_n 和 ρ_s 及与它们所对应的等离子波长的关系. 由图 1 可见 H 样品的 ε_n 最小, 可它的 ρ_s 却不是最小. 而虽然 D 样品的 ρ_s 最小, 但它又不具有最小的 ε_n . 所以等离子波长不同的样品热辐射性质差异相当大, 只能根据不同的使用要求, 制备具有合适等离子波长的 ITO 热镀膜.

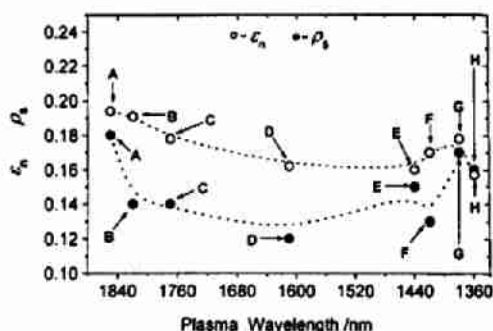


图 1 表 1 中所列样品 A~H 的发射率和太阳光谱反射率及与它们所对应的等离子波长关系
Fig. 1 Relation between ε_n , ρ_s and the corresponding plasma wavelength for ITO HMF samples of A~H listed in Table 1

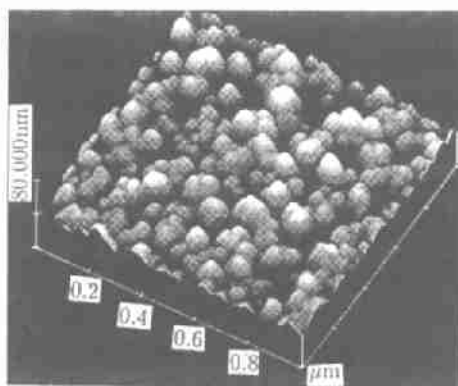


图 2 A 样品的 AFM 分析结果
Fig. 2 Micro-Structure of AFM for Sample A

我们认为等离子波长的减小, 对 ITO 膜的 ρ_s 可产生二种不同的影响: 其一, 根据 Hartnagel, Dawer 和 Jain 等人^[12] 以及 Chopra, Major 和 Pandya^[2] 所介绍的关系式, 可知等离子波长变小, 相应的载流子浓度增大. 载流子的增加, 使 ITO 薄膜在 $\lambda_p < \lambda < 2.5 \mu\text{m}$ 范围的反射率增大. 其二, 表 1 显示沉积速率加大, 样品的等离子波长变小. 沉积速率的加大, 可以改善膜的结晶状况, 使缺陷态下降, 载流子迁移率上升; 同时自由电子浓度的增加, 又导致 ITO 膜的金属化程度提高, 所以使 $0.35 < \lambda < \lambda_p$ 范围的反射率减小.

因为所有的样品都是在同样的 O_2 浓度的溅射气氛中制备, 那些等离子波长 $> \rho_s \sim \lambda_p$ 和 $\varepsilon_n \sim \lambda_p$ 关系图中谷底所对应的等离子波长值, 而沉积速率又相对高的样品, 通常更靠近化学计量比, 且具有更大的载流子浓度和更高的迁移率, 所以发射率更小. 另一方面, 沉积速率加大, 轰击靶的 Ar^+ 增多, 这时靶的表面态与低溅射速率时不同, 那些等离子波长比 $\rho_s \sim \lambda_p$ 和 $\varepsilon_n \sim \lambda_p$ 关系图中谷底所对应的等离子波长值小的样品, 偏离化学计量比的趋势增加, 所以发射率 ε 变大.

图 1 的 $\rho_s \sim \lambda_p$ 和 $\varepsilon_n \sim \lambda_p$ 关系图显示, 具有最小 ρ_s 的样品的等离子波长值和具有最小 ε_n 的样品的等离子波长值偏差较大. 由此可知要使 ITO 热镀膜同时具有最小的发射率和最

小的太阳辐射的反射率是很困难的。

图 2 是 A 样品的 AFM 分析结果图, 可以看出 ITO 膜的结晶良好, 晶粒露头并呈半球状, 且晶粒尺寸在 50nm 左右。

薄膜的生长与所选的衬底有关, 因此沉积在玻璃、金属和软性塑料上的 ITO 膜会有差异。但是据 Hamberg 和 Granqvist 的报道, 对于那些结晶良好, 而且晶粒尺寸在 50nm 左右的高品质 ITO 膜, 衬底的影响可以忽略^[4]。为此, 认为尽管本实验研究的是在玻璃上沉积的 ITO 膜, 但所得结果对于在不同衬底上生长的高品质 ITO 膜都是有效的。

5 结论

1. 本研究给出了基于实验得到的单层 ITO 热镜膜的热辐射性质与等离子波长之间的关系, 研究结果表明等离子波长可以作为预测 ITO 热镜膜热辐射性质的一个判据。
2. 过小的等离子波长无益于降低 ITO 热镜膜对太阳辐射的反射率 ρ_s 。
3. ITO 热镜膜不可能同时具有最小的发射率和最小的对太阳辐射的反射率。

致谢 作者向中国科学院上海硅酸盐研究所王忠春博士为样品的 AFM 分析以及所提供的分析数据表示感谢。

参考文献:

- [1] 葛新石, 龚堡, 陆维德等. 太阳能工程——原理和应用, 北京: 学术期刊出版社, 1988. 143-146.
- [2] Chopra K L, Major S, Pandya D K. *Thin Solid Films*, 1983, **102**, 1-46.
- [3] Hartnagel H L, Dawer A L, Jain A K, et al. *Semiconducting Transparent Thin Films*, London, IOP Publishing Ltd., 1995. 85-102.
- [4] Hamberg I, Granqvist C G. *J. Appl. Phys.*, 1986, **60** (11): R135-156.
- [5] Djaoued Y, Vu Hong Phong, Badilescu S, et al. *Thin Solid Films*, 1997, **293**: 108-112.
- [6] Martinez M A, Herrero J, Gutierrez M T. *Thin Solid Films*, 1995, **269**: 80-84.
- [7] Honda S, Watamori M, Oura K. *Thin Solid Films*, 1996, **281-282**: 206-208.
- [8] Karasawa T, Miyata Y. *Thin Solid Films*, 1993, **223**: 135-139.
- [9] Chen J, Ge X S, Hu X F. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, **55/4**: 323-329.
- [10] Chen J, Ge X S, Hu X F. *Japan-China Bilateral Symposium on Novel Methods for Preparation and Evaluation of Coatings, A Collection of Technical Papers*, March 18-19, 1999, Tokyo, Japan.
- [11] 许勤堂. 便携式法向发射率快速测量仪. 中国科学院上海硅酸盐研究所内部报告, 1992.
- [12] Hartnagel H L, Dawer A L, Jain A K, et al. *Semiconducting Transparent Thin Films*. London: IOP Publishing Ltd., 1995. 225.

Experimental Study on the Relation between the Thermal Radiative Properties and Plasma Wavelength of ITO Films for Heat Mirror Applications

CHEN Jie¹, GE Xin-Shi¹, HU Xing-Fang²

(1. Dept. of Thermal Sci. and Energy Engrg., Univ. of Sci. and Tech. of China, Hefei 230026, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: There is an increasing interest for the heat mirror films, especially, deposited on rigid or flexible black substrates used as a spectral selective absorbing coating which differs from the common selective absorber needing a metal substrate with low emissivity. The single layer indium tin oxides heat mirror films (HMF) were deposited onto unheated glass and rigid or flexible plastic substrates by conventional RF sputtering technique. The relation between the thermal radiative properties and the plasma wavelength of indium tin oxides heat mirror films were obtained based on experimental studies. The results show that it is impossible to get ITO HMF simultaneously with maximum reflectance in thermal long wavelength region and minimum reflectance in the solar spectral region. However, the plasma wavelength can be take as a criterion to predict the thermal radiative properties of ITO HMF, approximately.

Key words thermal radiative properties; heat mirror films; solar selective absorber