

TANKE PLASTI V SODOBNIH ZASTEKLITVAH

Mag. Vinko Nemanič, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 61111 Ljubljana

Thin film coatings for modern windows

Povzetek

V članku so predstavljene nekatere tanke plasti, ki so zaradi posebnih lastnosti zanimive za nanašanje na velike površine pri zasteklitvah. Na kratko so predstavljene spektralno selektivne prepustne plasti, ki so se že širše uveljavile, kotno selektivne ter elektrokromne, ki so danes še v fazi raziskav.

Abstract

In this paper, some coatings on glass with interesting properties, suitable also for large scale glazing, are reviewed. Short discussion is given for spectrally selective coatings already widely applied, as well as angular selective coatings and electrochromic layers, intensively investigated in R&D labs.

1. Uvod

Fizikalne osnove sevanja črnega telesa so večini naših bralcev poznane. Celoten izsev telesa s temperaturo T določa Stefanov zakon, linearno zvezo med temperaturo in lego vrha spektra podaja Wienov zakon, oba pa lahko izpeljemo iz kasneje določenega Planckovega zakona, ki podaja spekter sevanja črnega telesa. Sonce s temperaturo 6000 K je črno telo z maksimalnim izsevom pri valovni dolžini približno $0,5 \mu\text{m}$. Oddaljenost Zemlje od Sonca določa t.i. solarno konstanto, ki meri 1360 W/m^2 . Bolj ali manj prepustna atmosfera ta delež sicer precej neenakomerno zniža za tretjino in več. Telesa, ogreta na sobno temperaturo, sevajo pri 300 K v območju valovnih dolžin $10 \mu\text{m}$, vendar lahko njihov spekter močno odstopa od spektra črnega telesa, različno od snovi do snovi. V nadaljevanju bo največ govora o steklu, ki se v območju $10 \mu\text{m}$ vede skoraj tako, kot črno telo. S tankimi plastmi izbranih snovi, t.i. spektralno selektivnimi prepustnimi plastmi, mu lahko emisivnost v tem delu IR (infra rdečega spektra) bistveno zmanjšamo, a hkrati ohranimo prepustnost za vidno svetlobo. Včasih imenujemo te plasti toplotna zrcala (heat mirrors).

Za stekla za okenske ali izložbene zasteklitve so zanimive tudi nekatere tanke plasti, ki so se sprva uveljavile v elektronskih elektrokromnih (EC) prikazalnikih (displayih). Elektrokromne tanke plasti omogočajo spremembo optične prepustnosti v odvisnosti od jakosti električnega polja, kar je zanimivo za samodejno uravnavanje osvetljenosti.

V prvi fazi raziskav so tudi kotno selektivne tanke plasti, ki zaradi orientacije tankih, stebričasto zraslih kristalov, prepuščajo svetlobo le pod določenim kotom. Takšna zasteklitev bi omogočala prepustnost le v določenem letnem ali dnevnem času, ali le za določene kote gledanja.

2. Fizikalne osnove

Optične lastnosti materiala navadno opišemo z vrednostima n in k , tj. realnim in imaginarnim delom lomnega količnika, največkrat podanima kot lomni in absorpcijski koeficient. Prvi določa hitrost elektromagnetnega valovanja (EM) v snovi, drugi pa jakost slabljenja valovanja v smeri njegovega razširjanja. Večina dielektričnih materialov ima v vidnem delu spektra vrednost za n med 1,5 in 2,5, vrednost k pa je praktično zanemarljiva. Pri kovinah definiranje n nima pravega smisla, saj je vdorna globina EM valovanja v primerjavi z valovno dolžino tako majhna, da se večina valovanja s polirane površine odbije. Razlog za tako različno vedenje so različne vrste elektronskih vezi v snovi. EM valovanje v vidnem delu ne tvori notranjih vzbujenih stanj v dielektrikih s prevladajočo kovalentno vezjo, niti ne prodre v globino kovinske vezi prevodnih elektronov. Vedenje snovi ob vpadu EM valovanja v daljnem IR področju (med 5 in $15 \mu\text{m}$) pa zahteva poznavanje možnih interakcij, ki so značilne za določeno snov. EM valovanje lahko vzbuja nihanje kristalne mreže z eno ali več fononskimi procesi različnih polarizacij /1/. Posebno pri polprevodnikih sta pomembna še koncentracija in tip dopanta. Opis vedenja snovi je še vedno možen z n in k , ki sta podana v širšem delu spektra, vendar za praktične namene navadno podajajo lastnost snovi dane debeline kar z reflektivnostjo (odbojnostjo) (R) oz. transmisijo (prepustnostjo) (T), iz česar se da ugotoviti absorpcija (A): $R + T + A = 1$

3. Spektralno selektivne prepustne plasti

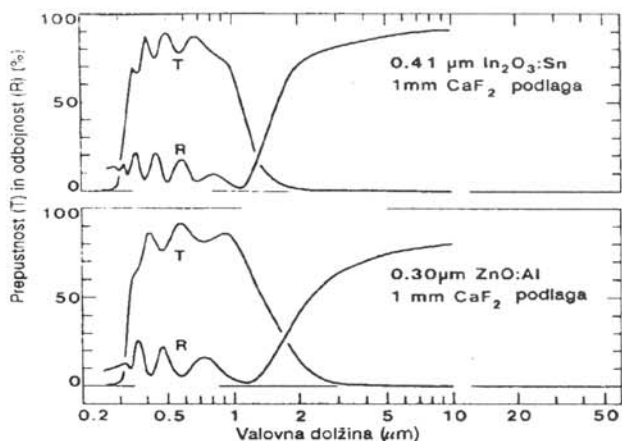
Med vsemi vrstami nanosov na steklu zaslužijo te plasti največjo pozornost, saj s svojim učinkom zmanjšajo toplotno prevodnost dvojnega izolacijskega stekla (termopan) za polovico in več. Deleži konvekcije, prevodnosti in sevanja so pri termopan zasteklitvi, vgrajeni v okno, lahko na račun robnih pojavov dokaj različni. Pri velikih ploskvah ostaneta predvsem sevanje in konvekcija, in sicer v razmerju 2:1. Toplotno prevodnost lahko z značilne vrednosti cca $3 \text{ W/m}^2\text{K}$ zmanjšamo na dva načina:

- z dodajanjem dodatnega stekla, s čimer pridemo do vrednosti $2,1 \text{ W/m}^2\text{K}$. Zmanjšali smo predvsem konvekcijo, vplivali le delno na sevalne izgube, pridali pa pribl. 10 kg/m^2 , kar pomeni dodaten strošek za okvir, podboje ipd.
- z uporabo stekla, ki ima nanoseno IR odbojno (spektralno selektivno) plast. Z danes že komercialno razširjenimi plastmi zmanjšamo toplotno prevodnost termopana na vrednosti pod $1,6 \text{ W/m}^2\text{K}$,

pri tem izgubimo le 20-30% optične prepustnosti, masa in preglednost ostaneta nespremenjena. Cena obloge je nižja od dodatnega stekla, prednosti pa očitne.

Razširjena sta dva tipa teh nanosov: polprevodne in tanke kovinske plasti.

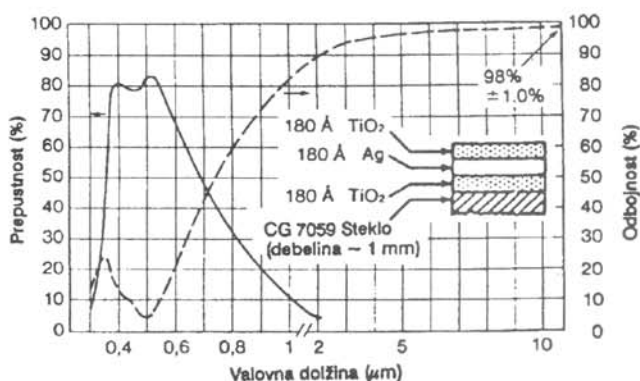
Prvi tip je verjetno poznan bralcem bolj po spremljajoči lastnosti, to je plastni električni prevodnosti, ki pri debelini nekaj 100 nm in optični prepustnosti 90% dosega danes vrednosti nekaj ohmov. Uporabljajo ga kot čelno ploskev pri raznih elektronskih ploščatih prikazalnikih (LCD, EL, plazma). V elektronski industriji največ uporabljajo t.i. ITO (indium-tin-oxide, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) plasti zaradi dobrih optičnih lastnosti kot tudi zaradi enostavne fotolitografije in jedkanja nepopolno oksidirane plasti, vendar so kot selektivni nanos predrage. Boljše mehanske lastnosti ima cenejši kositrov oksid $\text{SnO}_2:\text{F}$, ki ga lahko nanašamo po več postopkih. Poleg vakuumskega naparevanja in naprševanja iz primerne tarče sta se uveljavila cenejša kemijska postopka: nanos iz parne faze (CVD) in pršenje na ogreto podlago (piroliza). Pri obeh metodah skušajo poceniti plasti s tem, da jih nanašajo že med izdelavo stekla (pri ohlajanju) po "float" postopku. Vhodne kemikalije in končni produkti so korozivni in močno strupeni, kar je pri obeh postopkih omejitvena postavka pri nižanju stroškov. Podobne omejitve se pojavljajo pri drugih polprevodnih oksidih, kot so: $\text{ZnO}:\text{Al}$, Cd_2SnO_4 in $\text{Ti}_2\text{O}_3:\text{Sn}$. Značilne vrednosti prepustnosti in odbojnosti dveh selektivnih plasti so podane na sliki 1.



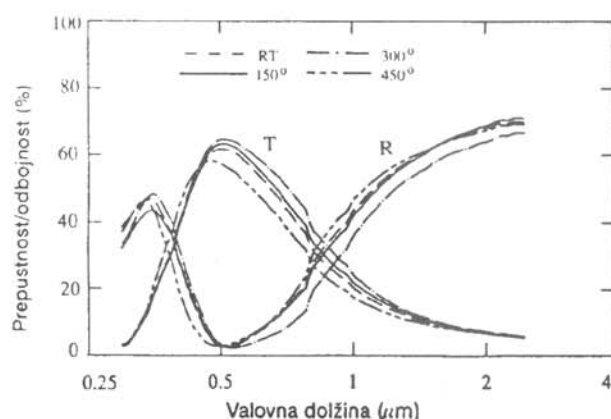
Slika 1: Prepustnost in odbojnost dveh tipov polprevodnih plasti pri pravokotnem vpadu valovanja [8].

Tanke plasti plemenitih kovin se uporabljajo navadno v kombinaciji s plastmi kovinskega oksida. Izjemna odbojnost srebra v IR področju (preko 99%) je poznana iz klasičnih steklenih dewar posod, le da je tam dopustna razmeroma debela, za vidno svetlobo neprozorna plast. Kot selektivni nanos mora biti debelina optimizirana na sprejemljivo prepustnost v vidnem

in odbojnost v IR spektru. Dodana plast dielektrika z velikim lomnim količnikom na obeh straneh omogoči nastop konstruktivne interference, s čimer se celotna prepustnost za vidno svetlobo močno poveča, IR odbojnost pa obdrži. Zelo tanke kovinske plasti, nanesene na steklo, so občutljive na mehanske vplive in povišano temperaturo, rade tvorijo nezvezno plast (koalescenca), zato je plast dielektrika nenadomestljiva tudi v tej funkciji. Poleg srebra uporabljajo še baker in zlato, kot dielektrik pa v glavnem TiO_2 in Bi_2O_3 . Značilne spektralne karakteristike nanosa $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ so podane na sliki 2. S spreminjanjem debeline dielektrikov lahko poudarimo odboj za posamezno barvo ali bližnji IR del spektra, kar je dobrodošlo v krajih z zelo toplo klimo. Sončni spekter ima v delu med 0,25 in $3 \mu\text{m}$ 97% energije, od tega med 0,7 in $3 \mu\text{m}$ 50% [4].



Slika 2: Prepustnost in odbojnost večplastne strukture $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ [2].



Slika 3: Spektralne karakteristike strukture $\text{TiO}_2/\text{TiN}/\text{TiO}_2$, napršene pri različnih temperaturah z iste tarče [3].

Plasti tega tipa vzdržijo vgradnjo v izolacijsko steklo in trajno uporabo v suhi atmosferi. Za kraje s hladno klimo je IR odbojna plast nanesena na zunanji strani notranjega stekla, v krajih s toplo pa na notranji strani zunanjega stekla. Naštete plasti nanašajo v vakuumu

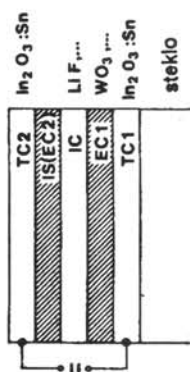
z eno od standardnih vakuumskih metod, glavni kriterij je cenenost in možnost uporabe na velikih ploskvah. Ekonomičnost prinašajo bodisi saržne naprave s kapaciteto več deset kvadratnih metrov stekla ali kontinuirne naprave širine nekaj metrov /5/.

Namesto zlata, vendar s povsem enakim videzom, se uveljavljajo plasti TiN, primerne debeline, ravno tako na obeh straneh stekla, obdanega z interferenčnimi plastema iz TiO₂. Obetajo cenenost nanosov, saj se vse tri plasti lahko napršujejo iz iste kovinske tarče /3/ z uporabo O₂ in N₂ kot reaktivnih plinov /6/. Značilne vrednosti prepustnosti in odbojnosti sta podani na sliki 3.

4. Tanke plasti z nadzorovano optično prepustnostjo

Učinek delno temnih stekel, ki se uporabljajo v zasteklitvi stavb in avtomobilov, je lahko v slabih vidnih razmerah negativen. Želja po možnosti uravnavanja prepustnosti stekla je pripeljala do t.i. fotokromnih stekel, ki so zaradi visoke cene prišla le do uporabe pri steklih za očala. Odziv je počasen in odvisen le od osvetljenosti.

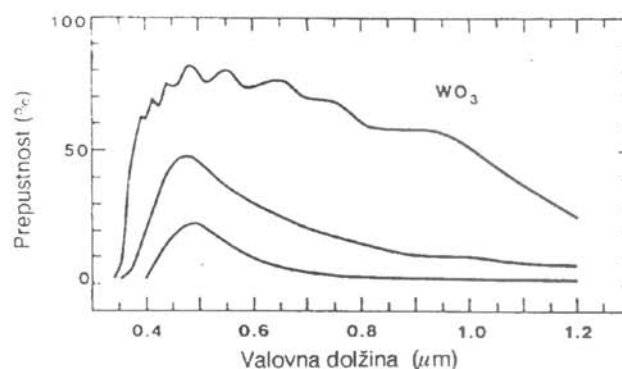
Elektrokromna stekla pa je ime za taka stekla, kjer količino prepuščene svetlobe uravnavamo z jakostjo električnega polja primerno zgrajene tankoplastne strukture. Odziv je sprejemljivo hiter, plasti pa so mnogo manj občutljive od podobnih principov (npr. pri tekočih kristalih LC). Podobno kot polprevodne selektivne plasti so tudi elektrokromne sprva razvili za prikazalnike, primerne za prikaz statičnih in počasi spreminjajočih se informacij. Poglejmo si strukturo na sliki 4 in zelo poenostavljen princip delovanja /7/.



Slika 4: Petplastna elektrokromna (EC) struktura na steklu. Med prozornima elektrodama TC1 in TC2 si sledijo: aktivna EC plast, ionska prevodna plast z gibljivim litijevim ionom (IC) in plast ionskega hranilnika (IS), lahko tudi primerno pripravljena EC plast /8/.

Med dvema prozornima elektrodama, ki sta sami po sebi že spektralno selektivni, npr. ITO, so nanese ne še tri plasti: elektrokromna, ionsko prevodna in ionsko zbiralna. Elektrokromna (EC) snov je navadno amorfni

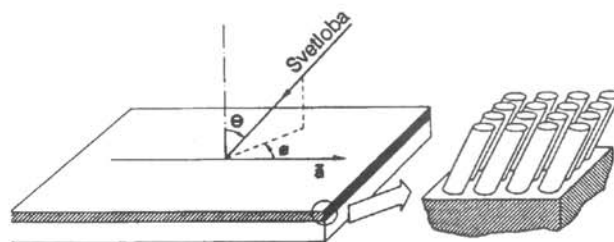
volframov oksid, ki mu električno spremenimo kemijsko stanje z migracijo vodikovega ali kovinskega iona skozi plast ionskega prevodnika in zbiralnika, pri čemer se optična prepustnost EC plasti spremeni. Sam proces je povraten in energijsko varčen. Ključni parametri so okolnosti pri nanosu aktivne plasti, navadno v plazmi ali kemijsko iz parne faze (CVD). Plast ionskega prevodnika in hranilnika lahko nadomestijo s plastjo trdnega elektrolita, a ima zato EC struktura počasnejši odziv. Ionsko aktivne plasti nanašajo navadno v plazmi, gibljivi kovinski ion je litijev v kovinskem oksidu ali v polimerni plasti. Mnogi fenomeni delovanja EC plasti so še neraziskani, omejitvev pri razširitvi v vsakdanjo rabo bo še naprej cena, ki je še previsoka. Optično prepustnost plasti lahko spreminjamo od 10 do 80% (slika 5).



Slika 5: Prepustnost EC strukture, prikazane na sliki 4, pri različnih stanjih oksidacije aktivne -WO₃ plasti. Večina ostale svetlobe se absorbira v plasti /8/.

5. Kotno selektivne prepustne plasti

Odvisnost količine prepuščene svetlobe od kota srečujemo pri mnogih tankih, posebno večplastnih strukturah, ki imajo največjo prepustnost pri pravokotnem vpadnem kotu svetlobe. Raziskave v zadnjih letih so nakazale možnost priprave posevno raščeni tankih plasti, s poudarjeno prepustnostjo pri izbranem kotu, slika 6. S posebno tehniko naparevanja kroma na steklo so dosegli razmerje prepustnosti npr. pri kotu 60 stopinj, proti prepustnosti pri kotu - 60 stopinj 1:1,6. Do široke uporabe takih plasti pa je še dolga



Slika 6: Princip delovanja kotno selektivne prepustne plasti /8/.

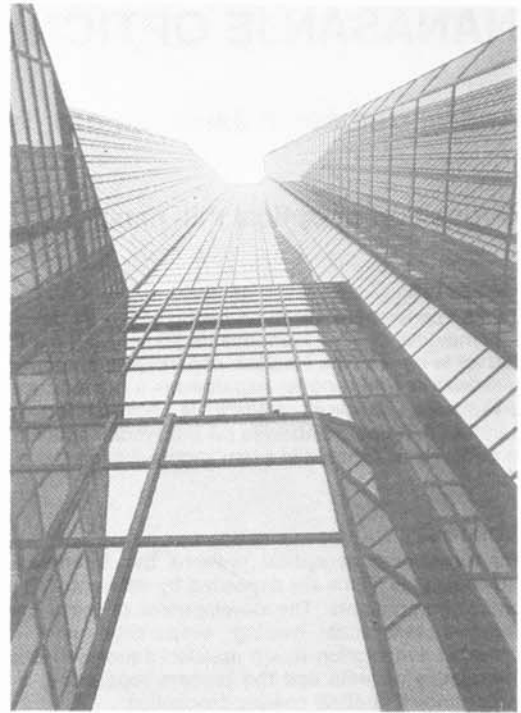
pot. Kaže se že prva možna uporaba in sicer pri sončnih zaščitnih steklih za odstranitev odvečne svetlobe, ko je sonce visoko na nebu, ter pri avtomobilskih vetrobranskih in zadnjih steklih, da vozniku omogočajo dober pregled nad cestiščem, preprečujejo pa segrevanje notranjosti.

6. Sklep

Po pomenu so med tankoplastnimi nanosi na steklu velikih razsežnosti, predvsem zaradi energijsko varčevalnega učinka, spektralno selektivne prepustne plasti nedvomno na prvem mestu. V razvitejših državah z mrzlo ali vročo klimo prodajo nad polovico oken s stekli z eno od opisanih IR odbojnih plasti, delež pa še narašča (Slika 7) /8/. Vakuumski postopki nanašanja zaenkrat prevladujejo. Elektrokromne in kotno selektivne plasti so v fazi raziskav in razvoja, njihovo razširitev napovedujejo za prihodnje desetletje.

7. Literatura

- /1/ M.E. Thomas, Optical properties of IR materials, Thin Solid Films, 206 (1991), 241-247.
- /2/ H.K. Pulker, Coatings on Glass, Elsevier, 1984.
- /3/ M. Georgson, A. Roos, C.G. Ribbing, The influence of preparation condition on the optical properties of Titanium nitride based solar control films, J. Vac. Sci. Technol., A9 (4), Jul/Aug. 1991.
- /4/ RCA-Electro Optics Handbook, Technical Series EOH-11, 1974.
- /5/ G. Kienel, Architekturglas mit Sonnenschutz- oder Wärmedämmschichten Technische Rundschau, 37, 1987.
- /6/ P. Panjan, A. Cvelbar, Reaktivno naprševanje, Vakuumist 26 (1), 1992.



Slika 7. Eden bistvenih elementov za energijsko varčne zgradbe so okna s selektivnimi odbojnimi plastmi /9/.

- /7/ F.G.K. Baucke, Electrochromic applications, Materials, Science and Engineering, B10 (1991), 285-292.
- /8/ C.G. Grandquist, Window coatings for the future, Thin Solid Films, 193/194 (1990) 730-741.
- /9/ Prospekt firme Leybold.

Obvestilo

Leto se že preveša v drugo polovico, a je kljub temu še veliko članov našega društva, ki niso plačali članarine za leto 1992. Vse ki niste plačali članarine zato ponovno prosimo, da to storite čimprej. Za samo 300 SLT članarine boste prejeli štiri vsebinsko bogate številke Vakuumista, deležni pa boste tudi nekaterih ugodnosti, ki vam jih zagotavlja Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije (znižana kotizacija na mednarodnih vakuumskih konferencah, možnost udeležbe na strokovnih ekskurzijah, ...). Denar nakažite na žiro račun DVT Slovenije: Ljubljanska banka, 50101-678-52240), lahko pa vplačate tudi na sedežu društva pri blagajničarki Darji Rozman.
