



Det här verket har digitaliserats vid Göteborgs universitetsbibliotek och är fritt att använda. Alla tryckta texter är OCR-tolkade till maskinläsbar text. Det betyder att du kan söka och kopiera texten från dokumentet. Vissa äldre dokument med dåligt tryck kan vara svåra att OCR-tolka korrekt vilket medför att den OCR-tolkade texten kan innehålla fel och därför bör man visuellt jämföra med verkets bilder för att avgöra vad som är riktigt.

This work has been digitized at Gothenburg University Library and is free to use. All printed texts have been OCR-processed and converted to machine readable text. This means that you can search and copy text from the document. Some early printed books are hard to OCR-process correctly and the text may contain errors, so one should always visually compare it with the images to determine what is correct.



Rapport

R75:1990

Alternativa fönsterbeläggningar

Ljusspridning och stabilitet

Carl-Gustaf Ribbing

Arne Roos

V-HUSETS BIBLIOTEK, LTH



15000

400135482

Byggforskningsrådet

R75:1990

ALTERNATIVA FÖNSTERBELÄGGNINGAR

LJUSSPRIDNING OCH STABILITET

Carl-Gustaf Ribbing och Arne Roos

Denna rapport hänför sig till forskningsanslag 860733-5 från Statens råd för byggnadsforskning till Avdelningen för Fasta tillståndets fysik, Institutionen för Teknologi, Uppsala universitet.

REFERAT

Alternativa material för selektiva fönsterbeläggningar till energisparfönster har studerats. Baserat på två enkla kriterier på materialets bulkreflektans har ett antal nya föreningar, i första hand natriumbronser, identifierats som tänkbara LE-beläggningmaterial. Liksom dopade halvledarbeläggningar och ädelmetallbaserade multilager har de frielektronkaraktär, men är varken reflektans eller absorptionsbe-gränsade.

Omfattande studier har genomförts av möjligheterna att utnyttja övergångsmetall-nitrider istället för ädelmetaller i metallbaserade lågemissionsbeläggningar. Mål-sättningen har varit att utveckla tekniken att deponera tunna filmer, i första hand ti-tannitrid, med så metalliska egenskaper som möjligt. Deponering på varmt sub-strat medför klart bättre egenskaper. En slutsats är att titannitridbaserade multilager inte kan sänka fönsterglasets emissionsfaktor lika mycket som t ex silverbaserade LE-beläggningar, men har tillämpningsmöjlighet såsom solskyddsbeläggning. Accelererade åldringstester med förhöjd temperatur och sur exponering har visat att nitridmultilagren har en väsentligt bättre stabilitet än de konventionella.

Ljusspridningsegenskaper hos dopade pyrolytiska tennoxidfilmer har studerats ingående. En förbättrad analys av mätdata för integrerande sfärer har utvecklats, som approximativt korrigerar för olikheter i det spridda ljusets vinkelfördelning. Med hjälp av en ny analysmetodik har ljusspridningspektra i reflektans och transmittans utnyttjats för att bestämma skrovligheten både i luft/tennoxid- och tenn-oxid/glas-gränsskikten.

Rapporten är en sammanfattning av forskningsarbete vid Teknikum, Uppsala uni-versitet, som utförts av M. Bergkvist, Y. Claesson, M. Georgson, B. Karlsson, T. Karlsson, C-G. Ribbing, A. Roos, A. Skerlavaj och E. Stenberg. Samarbete med kollegor inom och utom landet, liksom teknisk assistens av B. Götesson har väsentligt bidragit till projektarbetet.

I Bygghörsningsrådetets rapportserie redovisar forskaren sitt anslagsprojekt. Publiceringen innebär inte att rådet tagit ställning till åsikter, slutsatser och resultat.

Denna skrift är tryckt på miljövänligt, oblekt papper.

R75:1990

ISBN 91-540-5237-8

Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm

gotab Stockholm 1990

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

	SAMMANFATTNING	sid 5
1.	INLEDNING	
1.1	Selektiva fönsterbeläggningar - principer och problem	6
1.2	Rapportförteckning	12
2.	UTVECKLING AV ALTERNATIVA LE-BELÄGGNINGAR	15
2.1	Nya material för transparenta LE-beläggningar	15
2.2	Icke-transmitterande nitridbeläggningar	22
2.3	Transmitterande filmer från andra laboratorier	26
2.4	Egenpreparerade TiN-beläggningar	30
3	MÄTTEKNISK UTVECKLING	41
3.1	Optiska mätningar med en integrerande sfär	42
3.1.1	Definition av spekulär och diffus signal	42
3.1.2	Reflektansmätningar	44
3.1.3	Transmittansmätningar	46
3.2	Vinkelupplösta spridningsmätningar	49
3.3	Mätningar vid snett infall	49
3.4	Åldringstester	51
4	MODELLBERÄKNINGAR	55
4.1	Multilagerberäkningar	55
4.2	Spridningsberäkningar	56
4.3	Energibalansberäkningar	59
5	TENNOXIDBELAGDA GLAS	60
5.1	Studier av gränsskikt	60
5.2	Optiska egenskaper hos tennoxidbelagda glas	64
6	SLUTSATSER OCH REKOMMENDATIONER	68
6.1	Slutsatser	68
6.2	Rekommendationer	69
	LITTERATURFÖRTECKNING	70

SAMMANFATTNING

Alternativa material för selektiva fönsterbeläggningar till energisparfönster har studerats. Två enkla kriterier på materialets bulkreflektans har formulerats. Med hjälp av dessa har ett antal föreningar, i första hand natriumbronser och några andra metalloxyder, identifierats som tänkbara nya LE-beläggningmaterial. Liksom dopade halvledarbeläggningar och ädelmetallbaserade multilager har de frielektronkaraktär, men är varken reflektans eller absorptionsbegränsade.

Omfattande studier har genomförts av möjligheterna att utnyttja övergångsmetallnitrider istället för ädelmetaller i metallbaserade lågmissionsbeläggningar. Målsättningen har varit att utveckla tekniken att deponera tunna filmer, i första hand titannitrid, med så metalliska egenskaper som möjligt. I samarbete med andra laboratorier har även sputtrade icke-transmitterande filmer på stålsubstrat studerats. Anisotrop expanderade gitter har därvid observerats.

En magnetronsputteranläggning för reaktiv deponering av nitridbaserade multilager har konstruerats. De försök som gjorts visar att deponering på varmt substrat medför bättre optiska egenskaper. En slutsats är att titannitridbaserade multilager inte kan sänka fönsterglasets emissionsfaktor lika mycket som t ex silverbaserade LE-beläggningar, men har tillämpningsmöjlighet såsom solskyddsbeläggning. Accelererade åldringstester med förhöjd temperatur och sur exponering i sur miljö har visat att nitridmultilagren har en markant bättre stabilitet än de konventionella, vars tunna ädelmetallfilm är mycket känslig för fukt- och atmosfärsvariationer.

Ljusspridningsegenskaper hos dopade halvledarbeläggningar har studerats ingående. En förbättrad analys av mätdata för integrerande sfärer har utvecklats, som approximativt korrigerar för olikheter i det spridda ljusets vinkelfördelning. Denna är applicerbar både på reflektans- och transmittansmätningar inom flera områden med anknytning till solenergiutnyttjande, i detta fall främst för att kvantifiera ljusspridningen från pyrolytiska tennoxidbeläggningar på glas. Med hjälp av en ny analysmetodik har ljusspridningspektra i reflektans och transmittans utnyttjats för att bestämma skrovligheten både i luft/tennoxid- och tennoxid/glas-gränsskikten. Mätningar av transmittans vid snett infall har utförts och utnyttjats i preliminära tester av en enkel formel för att beräkna nettoårsvärmefflödet genom fönster med olika LE-beläggningar och geografisk orientering.

*...när alltsammans avslöjas av ljuset,
blir det synligt, för överallt där något
blir synligt finns ljus.*

1. INLEDNING

1.1 Selektiva fönsterbeläggningar - principer och problem

På den svenska marknaden har det i cirka tio års tid funnits energisparfönster, med s k lågemissionsglas. Ett vanligt tvåglasfönster har ett U-värde på $2.9 \text{ W/m}^2, ^\circ\text{C}$ vilket är ca tio gånger större än den välisolerade väggens, och detta innebär att ca 60 W/m^2 läcker ut genom fönster vid en temperaturskillnad på 20°C . Ett 2-glas energisparfönster har ett U-värde på $1.7\text{-}1.9 \text{ W/m}^2, ^\circ\text{C}$, och värmeförlusterna kommer då att reduceras i motsvarande grad.

Den viktigaste förklaringen till den stora energiförbrukningen hos vanliga fönster är att det obelagda glaset är ett högemitterande material, vilket i sin tur medför att strålningsförlusterna mot omgivningen är höga. Användandet av flera glasrutor reducerar dessa förluster. Lik väl innebär glasets höga emittans att strålnings-transport är den dominerande värmetransportmekanismen mellan rutorna. Man kan därför kraftigt reducera värmeförlusterna genom att utnyttja en lågemitterande (LE-) beläggning, som modifierar strålningsegenskaperna hos glaset. I princip är det mycket enkelt att åstadkomma en lågemitterande beläggning på glas: nära nog alla metaller har en termisk emittans som ligger i intervallet $0.05 - 0.30$, sålunda väsentligt lägre än glaset, vars emittans är 0.85 . Till detta kommer grundkravet att det lågemitterande glaset fortfarande skall ha hög transmission av synligt ljus, som inte heller bör missfärgas i nämnvärd grad. Det är denna kombination av låg emission i det termiska området och jämn, hög transmission av synligt ljus, som utgjort målsättningen för omfattande forsknings- och utvecklingsarbete under 70- och 80-talen.

Det är möjligt att göra en kort, formell beskrivning av vad dessa båda krav motsvarar ifråga om fenomenologiska optiska egenskaper. Den ljusintensitet som infaller mot en kropp blir antingen reflekterad, absorberad eller transmitterad, summan av motsvarande kvoter blir därför lika med ett:

$$R + A + T = 1 \quad (1)$$

Enligt Kirchoffs lag är absorptionen lika med emissionen, dvs

$$A = \epsilon \quad (2)$$

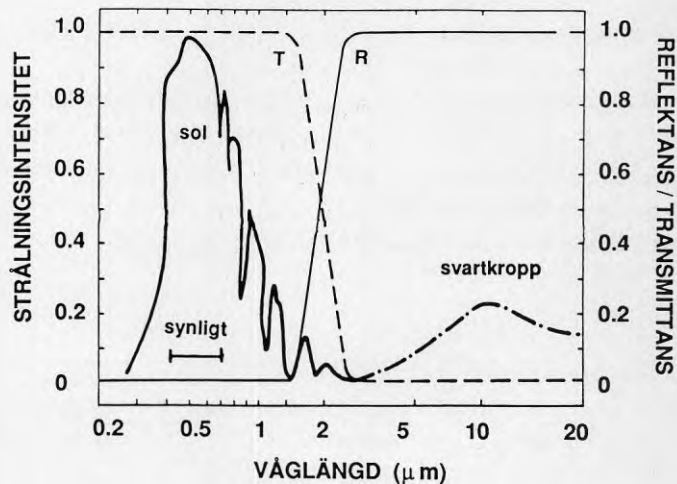
Om vi speciellt betraktar ett belagt glas i det termiska området är transmissionen $T = 0$. Sammantaget innebär detta att vi kan uppställa sambandet:

$$R = 1 - \epsilon \quad (3)$$

dvs om det belagda glaset har låg emittans för en termisk våglängd kommer det att uppvisa hög reflektans vid samma våglängd. Det är ofta fördelaktigt att diskutera det belagda glasets reflektans, eftersom denna jämförelsevis enkelt kan mätas i en spektrofotometer. Jämförelsen i ekv 3 inrymmer emellertid en komplikation vid praktisk utvärdering av det lågemitterande glasets energibesparande effekt. Den "enkla" mätningen är i de flesta fall spekulär, dvs endast den del av reflexen som har utfallsvinkeln = infallsvinkeln registreras i instrumentet. Den termiska utstrålningen sker emellertid i hela halvsfären och reflektansen bör därför också mätas hemisfäriskt. Med denna reservation kan kraven på optisk selektivitet sammanfattas i enlighet med figur 1 nedan.

Figur 1.1

Ideala reflektans- och transmittansspektra (R_i resp T_i) för ett lågemitterande fönsterglas jämfört spektral fördelning av solinstrålning och termisk strålning.



Det ideala LE-glaset, skall följaktligen ha hög transmission för synligt ljus (0.4 - 0.8 μm) och infallande solstrålning (0.3-2.5 μm) samt låg emittans, dvs hög reflektans, för termisk strålning motsvarande rumstemperatur ($\approx 3\text{-}50 \mu\text{m}$). En mer detaljerad diskussion av de grundläggande optiska kraven på ett lågemissionsglas för energisparändamål och de olika materialegenskaper, som kan utnyttjas för att uppfylla kraven har givits i en tidigare slutrapport (Ribbing 1982) och bland referenserna i de rapporter, som utgör grunden för denna rapport (se nästa avsnitt), finnes ett antal grundläggande artiklar och rapporter av grundläggande fysikalisk-teknisk karaktär. I denna slutrapport behandlas ämnet mer översiktligt, och avsikten är i första hand att sammanfatta resultaten från kontraktstiden.

Utgångspunkten för arbetet har sammanfattats i en av de rapporter i underlaget (I, se nästa avsnitt). Man finner att i det tämligen omfattande utbudet av lågemissionsglas finns egentligen endast två principiellt olika typer av LE- beläggningar:

- 1) Halvledare med stort energigap
- 2) Ädelmetallbaserat multilager

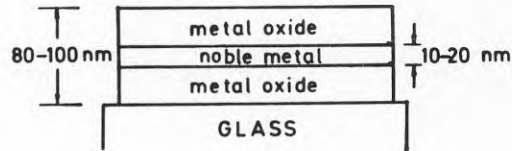
I det första fallet utnyttjas ett halvledarmaterial, vanligen dopad tennoxid, med så

stort energigap (>3 eV) att det inte absorberar synligt ljus. Även vid de avsevärda skiktjocklekar, $0.3-1.5 \mu\text{m}$, som förekommer, fås därför hög transmission av energirikt, synligt ljus. Den höga reflektansen uppkommer på grund av den kraftiga dopningen, som ger upphov till en metallknanande reflektans i det infraröda området. Man skulle kunna säga att ett genomskinligt halvledande material görs infrarödreflekterande med hjälp av en elektrongas, vars densitet är en faktor 10-100 gånger lägre än i en typisk metall. På grund av detta uppträder reflektansen först vid långa våglängder och det krävs en betydligt större filmtjocklek för att uppnå hög IR-reflektans än i ett fall med en "riktig" metall. Det vanligaste materialet inom denna grupp är tennoxid dopat med fluor- eller antimonföreningar och beläggningsen utföres med sprayning mot den upphettade glasytan i vanlig atmosfär, s k pyrolys.

Det andra fallet är en viss typ av optiskt interferensfilter. Beläggningsen är uppbyggd av ett mycket tunt skikt, $5-50 \text{ nm}$ ($1 \text{ nm} = 0.001 \mu\text{m} = 10^{-9} \text{ m}$) av en ädelmetall omgivet av något tjockare filmer av metalloxider på det sätt som principskissen i figur 2 visar. En påtaglig skillnad i förhållande till halvledarbeläggningsen är att den totala tjockleken är väsentligt mindre. Orsaken härtill är att man i detta fall åstadkommer IR-reflektansen med en ädelmetall, i vilken tätheten av ledningselektroner är mycket högre än i den dopade halvledaren.

Figur 1.2

Principskiss över uppbyggnaden av en metallbaserad lågemissiv beläggning för fönsterglas.



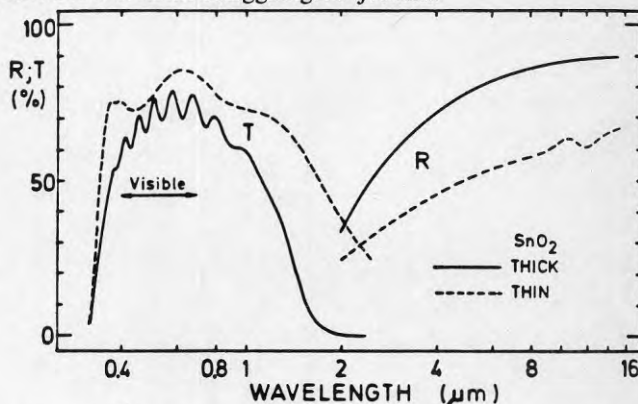
Oxidfilmerna har två funktioner. De skall för det första skydda den ömtåliga ädelmetallfilmen och för det andra reducera reflektionen av synligt ljus - dvs antireflexbehandla. Den senare funktionen kräver att tjockleken kontrolleras, även om man bör observera att antireflexbehandling av en metallfilm i viktiga avseenden skiljer sig från antireflexbehandling av t ex glaslinser - kraven på skiktjocklekens precision är väsentligt lägre. Det är emellertid absolut nödvändigt att båda dessa effekter realiseras. Den tunna ädelmetallfilmen har visserligen en viss grad av egen selektivitet (se avsnitt 2.1) - det är därför de utnyttjas i detta sammanhang - men den är kvantitativt helt otillräcklig. T ex ger en ca 8 nm tjock silverfilm på fönsterglas en medeltransmittans av synligt ljus på knappt 0.5 , men reducerar då den termiska emittansen från 0.84 till ca 0.1 (Valkonen 1984). När en sådan film omgives av oxidskikt med tjocklek $30-50 \text{ nm}$ ökar transmissionen av synligt ljus till $0.6-0.8$. Idealt skall detta kunna uppnås utan att den låga emittansen stiger, men i praktiken kan smärre absorptionsband hos oxiden ge upphov till en viss förhöjd emission. Denna typ av beläggningar tillverkas med hjälp av katodförstoftning, sputtering i vakuumkammare med ädelgas av lågt tryck. Oxiderna brukar vara en eller flera av aluminiumoxid, tennoxid, titanoxid eller järnoxid, som sputtras med

reaktiv teknik, dvs syret tillföres plasmat och förstoftningen sker från en metallkatod.

Eftersom den höga transmissionen till stor del är betingad av en antireflexbehandling innebär detta att den är optimal vid en viss våglängd, som beror av oxidfilmernas tjocklek. Man väljer därför dessa, så att transmittansmaximum inträffar mitt i det synliga våglängdsområdet, ca $0.55 \mu\text{m}$. I och med detta fås hög transmission över hela det synliga våglängdsområdet, men den sjunker avsevärt i det nära infraröda intervallet, $0.8\text{--}2 \mu\text{m}$. Detta uppfattas ej av ögat, men det medför att transmissionen av solljus, T_{sol} , blir markant lägre än för synligt ljus, $T_{\text{öga}}$. Eftersom ca 40% av det totala energinnehållet i solinstrålningen ligger i detta område är inte denna skillnad utan betydelse för energihushållningen. Å andra sidan är det utan tvekan mycket viktigt för de boende att transmissionen av synligt ljus är hög och jämn. I synnerhet på den nordiska marknaden är kraven på inkommande dagsljus mycket höga, och det är sannolikt omöjligt att med hänvisning till energibesparing här införa fönsterbeläggningar, som mer än marginellt, ändrar färgen på ljuset.

I figurerna 3 och 4 jämföres transmittans- och reflektansspektra för två olika exempel på vardera av de båda huvudtyperna. I det första fallet, halvlederbeläggningar, är skillnaden mellan de två fallen beläggningens tjocklek.

Figur 1.3.
Transmittans- och reflektansspektra för en tjock, ca $1 \mu\text{m}$, och en tunn, ca $0.4 \mu\text{m}$, beläggning av dopad tennoxid på glas.



Spektra i figur 3 illustrerar två viktiga aspekter på valet av beläggningstjocklek. Den tjockare beläggningen (Galverbel "Comfort") har givetvis lägre transmission än den tunnare, men dessutom uppträder interferensvariationer i hela det synliga våglängdsområdet. Dessa variationer är emellertid så "täta", att ögat inte uppfattar det transmitterade ljuset som nämnvärt färgat. Den tunnare beläggningen (Saint Gobain "Eco") har blott ett fåtal interferensvariationer, och som en konsekvens härav är det transmitterade ljuset svagt guldfärgat. En än viktigare konsekvens av den mindre tjockleken är att infrarödreflektansen är väsentligt lägre. Emmittansen blir sålunda endast sänkt till ≈ 0.3 hos en Eco-ruta, och i praktiken utnyttjas den därför inte som energisparglas. Man skulle kunna hoppas att en tjocklek mellan de två extremfallen skulle innebära en gynnsam kompromiss, dvs förena låg emittans med hög synlig transmission. I dessa fall uppträder emellertid oacceptabla färg-

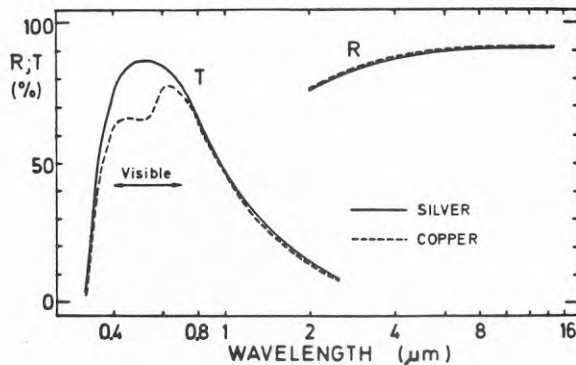
effekter på grund av interferens i filmen.

Ett problem som är typiskt för de pyrolytiskt framställda tennoxidfilmerna är att de orsakar ljusspridning, som i viss belysning är störande. Orsakerna till denna ljusspridning är ofullständigt klarlagda, och i denna rapport refereras de studier av ljusspridning från tennoxidbeläggningar på glas som vi utfört (kap 5).

Under 1989 presenterade Pilkington en ny tennoxidbaserad LE-beläggning, som förefaller representera en möjlig lösning på dilemmat att välja tjocklek på en halvlederbeläggning. De tekniska detaljerna har inte presenterats offentligt, men det är uppenbart att man valt göra en pyrolytisk tennoxidfilm, som är klart tunnare än Comfortskiktet och med en antireflexbehandling mellan glas och beläggning, som ökar transmissionen av synligt ljus och dessutom minskar interferensvariationerna och därmed färgeffekterna. Beläggningen sker integrerat i floatprocessen, vilket sparar hantering och energi. Vi har gjort vissa mätningar på detta nya låg-emissionsglas, men företaget vill av naturliga skäl självt sköta presentationen av sin nya produkt. Fönster av denna typ provas bl a av Vattenfall inom "Uppdrag 2000" och försäljningen planeras starta hösten 1990.

I figur 4 återgives motsvarande spektra för två multilager, det ena baserat på koppar, det andra på silver. Koppar har på grund av sin elektronstruktur en avsevärd absorption för fotonenergier, som är högre än ca 2.1 eV. Det är denna intrinsiska egenskap, som ger metallen dess röda färg i reflekterat ljus. För den tunna filmen i multilagret orsakar detta följdriktigt en viss absorption av våglängder kortare än 500 nm, och det transmitterade ljuset uppfattas följaktligen som något rödbrunt.

Figur 1.4
Transmittans och reflektansspektra
för två ädelmetallbaserade multi-
lager på 4 mm glas.



En jämförelse mellan figurerna 3 och 4 visar mycket tydligt konsekvenserna av beläggningarnas optiska tjocklek. I halvledarfallet fås kraftiga interferensvariationer, som har en annan karaktär hos de mycket tunnare multilagren. Det är också uppenbart att åtminstone de silverbaserade beläggningarna ger en högre transmission av synligt ljus än tennoxidskikten, och att infrarödreflektansen, och därmed de termiska emittanserna, är jämförbara. Sammanfattningsvis kan sägas att multilagrens visuella egenskaper är bättre än halvledarskiktens. Evad gäller soltransmissionen är skillnaden mindre, beroende på att transmissionsstoppen är smalare hos multilagren. Det framgår tydligt att transmissionsintervallet är bredare

för halvledarbeläggnigen i figur 3 än för multilagret i figur 4.

En jämförelse av de två typerna av LE-beläggningar kan dock inte avse enbart de optiska egenskaperna. En faktor som är begränsande när det gäller hur de kan utnyttjas är långtidsstabiliteten. Det förhåller sig därvid så, att halvledarbeläggnigarna är helt överlägsna ifråga om stabilitet. En pyrolytisk tennoxidbeläggning är i vissa avseenden starkare än glaset, och kan t o m användas för att skydda glasytan mot viss yttre åverkan. De ädelmetallbaserade multilagren har väsentligt sämre stabilitet, främst beroende på att den mycket tunna ädelmetallfilmen har stor benägenhet att diffundera ut i de omgivande oxidskikten. Man kan förstå att det inte krävs omfattande diffusionsrörelser för att störa funktionen, om man betänker att 10 nm filmtjocklek endast motsvarar ca 50 atomlager. I praktiken innebär detta att denna typ av beläggningar endast kan utnyttjas i det skyddade utrymmet mellan glaset i förseglade isolerrutor. Den erfarenhet som föreligger tyder på att så länge förseglingen är intakt, så vidmakthålles beläggningsens funktion, även om det kan inträffa att beläggningsens låga emission, och därmed dess energisparfunktion, förstörs utan att detta syns för ögat (Alexis 1986).

Sammanfattningsvis kan man säga att de metallbaserade multilagren har överlägsna visuella egenskaper, men att den dåliga stabiliteten begränsar deras användning till isolerrutor. Halvledarbeläggnigarna har däremot utomordentlig stabilitet, men sämre visuella egenskaper, både ifråga om transmissionsnivå och ljusspridning.

Mot denna bakgrund av balanserande för- och nackdelar hos vad som i mitten av 80-talet fanns på marknaden ifråga om LE fönsterbeläggningar formulerades det nu genomförda forskningsprogrammet inrymmande två huvudaktiviteter. För det första, att undersöka i vilken utsträckning en grupp övergångsmetallnitrider, speciellt titannitrid, skulle kunna utnyttjas som ersättning för ädelmetaller i de nuvarande multilagren. Detta uppslag presenterades som en hypotes redan 1982 (Karlsson 1982) och diskuterades även i den föregående slutrapporten (Ribbing, 1986), men en grundligare experimentell testning har inte utförts förrän i och med detta kontrakt. I korthet kan man säga att det gällde att undersöka hur bra optiska egenskaperna det går att åstadkomma hos nitridbaserade multilager och hur mycket bättre deras stabilitetsegenskaper kommer att vara. Det är inte möjligt att åstadkomma nitridbaserade multilager med lika bra optiska egenskaper, som de ädelmetallbaserade, men problemet var att kvantitativt bestämma *hur* bra de trots allt går att få. Det är vidare utomordentligt angeläget att verifiera att den mycket goda stabiliteten hos tjocka nitridskikt, som användes t ex på verktyg för att öka slitagetåligheten, också ger en motsvarande förbättring för de tunna, transmitterande filmer som är aktuella i denna nya tillämpning. Det vore utomordentligt intressant om dessa multilager kan användas i vanliga kopplade tvåglasfönster. Resultaten av dessa undersökningar sammanfattas i avsnitt 3.4 i denna rapport.

Den andra verksamhetsgrenen har varit att studera ljusspridningen från pyrolytiska

tennoxidfilmer, och att söka utröna orsaken därtill, för att bygga upp den kunskap, som krävs för att eventuellt reducera ljusspridningen. I första hand har den spektrala ljusspridningen uppmätts med hjälp av en sk integrerande sfär och resulterande spektra har jämförts med beräkningar i enlighet med en ny modell för ljusspridning från dubbellager. Denna del av verksamheten behandlas i kapitel 5. Ljusspridningsmätningarna har initierat metodutveckling ifråga om mätning och tolkning av ljusspridningsspektra. Detta arbete förutsågs inte vid ansökningstillfället och är i första hand av mättekniskt intresse, snarare än väsentligt för utvecklingen av LE-beläggningar. En kortfattad sammanställning av de viktigaste slutsatserna ges likväl i kapitel 3.

1.2. Rapportförteckning

I detta avsnitt listas de originalarbeten på vilka denna rapport baserats. Ordningsföljden ansluter sig i möjligaste mån till behandlingen i denna skrift. Den romerska numreringen användes som referens i den löpande texten och efter varje rapport anges inom parentes det kapitel som behandlar materialet. I förteckningen har även upptagits arbeten som i formell mening inte producerats med stöd av Byggeforskningsrådet. Styrelsen för Teknisk Utveckling har givit ekonomiskt stöd för utveckling av tunnfilmsutrustning för deponering av nitridfilmer med inriktning på värmespegelapplikationer. Det första steget, att deponera en nitridfilm med bästa möjliga optiska egenskaper har därför delvis understötts av STU, medan det följande att bygga in denna nitridfilm i ett trippellager faller inom ramen för BFR-kontrakt. Det är emellertid uppenbart att dessa två steg är mycket nära förknippade med varandra och i den följande framställningen har därför även denna del inkluderats i tillämplig utsträckning.

- I C-G. Ribbing, A. Roos
Semiconductor vs. metal-based multilayer coatings on energy conserving windows
Proc. "Symposium and Day of Building Physics", Lund August 1987 (Ed. J. Kronvall, Swedish Council for Building Research 1988), 129-135. (Kap 1)
- II B. Karlsson
Optical classification of transparent heat-mirrors
Proc. SPIE, vol. 653, 148-153 (1986). (Kap 2)
- III A.J. Perry, M. Georgson and C-G. Ribbing
The reflectance and colour of titanium nitride.
J. Vac. Sci. Technol. A 4, 2674-2677 (1986). (Kap 2)
- IV A. J. Perry, M. Georgson, W.D. Sproul
Variations in the reflectance of TiN, ZrN and HfN
Thin Solid Films 157, 255-265 (1988). (Kap 2)
- V E. Valkonen, C-G. Ribbing, J-E. Sundgren
Optical constants of thin TiN-films - thickness and preparation effects.
Appl. Optics, 25, 3624-30 (1986). (Kap 2)

- VI M. Georgson, C-G. Ribbing, W.D. Sproul
Optical properties of semi-transmitting zirconium nitride films
Proc. IPAT 87, "6th Int. Conf. Ion & Plasma Assisted Techniques" Brighton,
England, May 1987, p.436-440. (Kap 2)
- VII A. G. Spencer, M. Georgson, C. A. Bishop, E. Stenberg, R. P. Howson
*Design and use of a vacuum system for high rate reactive sputtering of
TiO₂/TiN/TiO₂ solar control films.*
Solar Energy Materials 18, 87-95 (1988). (Kap 2)
- VIII A. Skerlavaj, Y. Claesson, C-G. Ribbing
Optimizing optical properties of reactively sputtered titanium nitride films.
Thin Solid Films 186, 15-26 (1990). (Kap 2)
- IX Y. Claesson, M. Georgson, A. Roos, C-G. Ribbing
Optical characterization of titanium nitride based solar control coatings
Acc Solar Energy Materials (1990). (Kap 2)
- X E. Valkonen, B. Karlsson
Optimization of metal-based multilayers for transparent heat mirrors
Energy Research, 11, 397-403 (1987). (Kap 3)
- XI A. Roos, C-G. Ribbing, M. Bergkvist
Anomalies in integrating sphere measurements on structured samples.
Applied Optics 27, 3828 (1988). (Kap 4)
- XII A. Roos, C-G. Ribbing
Interpretation of integrating sphere signal output for non-Lambertian samples
Applied Optics 27, 3833 (1988). (Kap 4)
- XIII A. Roos
*Interpretation of integrating sphere signal output for non ideal transmitting
samples*
Insänt till Applied Optics. (Kap 4)
- XIV A. Roos, M. Bergkvist, C-G. Ribbing
Light scattering spectroscopy: A new technique to determine interface roughness
Proc. Int. Symp on Optical Coatings, May 23-25 (1989) Shanghai. (Kap 5)

Desutom har två artiklar av mer populär karaktär publicerats, som orienterar om
tekniken för energibesparing genom strålningskontroll:

C-G. Ribbing
Selektiva beläggningar ger energisnåla fönster
Byggeforskning 6, 27-28 (1987)

C-G. Ribbing
Energy-conserving window-coatings
DOPS-NYT (Dansk Optisk Selskab) No. 4, 4-7 (1987).

Särtryck eller kopior av dessa arbeten insändes som bilagor till denna slutrapport
till Byggeforskningsrådet och de kan givetvis även erhållas direkt från avdelningen
för Fasta tillståndets fysik, Inst för Teknologi, Box 534, 751 21 Uppsala.

Under kontraktstiden har civ ing Ylva Claesson avlagt teknologi licentiat-examen

baserad på avhandlingen: *Sputter nitride based coatings - process control and diagnostics* (UPTEC 90 004 R, Jan 1990), som till väsentliga delar består av material från det här aktuella forskningsarbetet. Den 17 oktober 1990 kommer civ ing Mikael Georgson att försvara sin avhandling *Characterization and production monitoring of sputtered films for optical applications* för teknologie doktors-examen och i denna avhandling ingår material som refereras i denna rapport. Examens- och projektarbeten har även givit stoff till denna sammanfattning.

2. UTVECKLING AV ALTERNATIVA LE-BELÄGGNINGAR

I detta kapitel relateras inledningsvis några förslag till nya material, som är tänkbara i transmitterande LE-beläggningar. Förslagen är baserade på grundläggande data om elektronstrukturen i dessa material, men det finns anledning att betona att de ännu så länge är oprövade. De tekniska möjligheterna att realisera tunnfilmsbeläggningar av dessa material på stora glasytor är inte utredda.

De teoretiska överväganden som presenteras i det första avsnittet utgör en vidareutveckling av ett tidigare föreslaget utnyttjande av övergångsmetallnitrider, som ersättning för ädelmetaller i lågemitterande trippelskikt. Detta uppslag presenterades 1981 och har under kontraktstiden prövats experimentellt. I de följande tre avsnitten redogöres för resultaten av detta arbete med övergångsmetallnitrider i LE-beläggningar. En kort diskussion av varför detta är tänkbart och en beskrivning av de första resultaten gavs i den föregående slutrapporten (Ribbing 1986). Avsnitten 2.2 - 2.4 kan uppfattas som en fortsättning på denna inledning.

Dessa avsnitt har disponerats så, att det första avsnittet behandlar allmänna grundläggande egenskaperna hos icke-transmitterande beläggningar av de tre nitriderna. Resultaten har inte direkt intresse för nitridernas eventuella användning i LE-beläggningar, men är relevanta för att lösa de beläggningstekniska problem som är förknippade med dessa speciella material. I de följande avsnitten, beskrivs egenskaperna hos tunna, transmitterande nitridskikt, i första hand titannitrid (TiN) enbart, och med omgivande oxidfilmer, men även zirkoniumnitrid (ZrN) på glas har undersökts. En ytterligare indelningsgrund är att 2.2 och 2.3 avser filmer, som preparerats vid andra laboratorier i Sverige, Schweiz och USA, med vilka vi haft samarbete. I det sista avsnittet diskuteras resultat för de TiN-filmer, i enkel och trippellager, som tillverkats i den specialkonstruerade sputteranläggningen i Uppsala.

2.1 Nya material för transparenta LE-beläggningar

De nya uppslagen till transparenta LE-beläggningar baserar sig på grundläggande fysikaliska mekanismer i växelverkan mellan ljusvågor och elektronrörelse i fasta material publicerat i II. Diskussionen baseras på tre komponenter: Den vågmekaniska beskrivningen av ljusets interferens i tunna skikt som formulerades av Young och Fresnel i början av 1800-talet, den klassiska Drude-teorin från 1900-talets början för ledningselektroners polarisation under inverkan av en elektromagnetisk våg och slutligen den moderna kvantmekaniska beskrivningen av elektronstruktur i fasta kroppar (t ex Kittel 1986). Det är i detta sammanhang och format inte möjligt att rekapitulera dessa fysikaliska teorier på ett sätt som förklarar hur de optiska egenskaperna kan fås att variera med våglängd enl figur 1.1. Det följande kan uppfattas som ett försök att åtminstone foga samman några pusselbitar, utan att därmed återge hela bilden.

En fast kropp kan innehålla två slag av elektroner: bundna och rörliga, s k ledningselektroner. De senare är karaktäristiska för metaller och dopade halvledare. De ger upphov till hög elektrisk och termisk ledningsförmåga samt hög reflektans för synligt ljus och värmestrålning hos dessa ämnen. Metallerna innehåller emellertid även bundna elektroner, och det typiska för "bundenheten" är att det krävs en viss minsta energi för att frigöra dem så att de hamnar i yttre elektronskal med högre rörlighet. När det gäller optiska egenskaper yttrar sig detta som en viss tröskelenergi över vilken stark absorption sker. Läget för dessa "trösklar" varierar från synligt ljus till röntgenområdet, och tyngre metaller har följande mångfald sådana absorptionstoppar, som karaktäriserar olika skal av bundna elektroner. Vi inför beteckningen $\hbar\omega_g$ för denna minsta fotonenergi, som krävs för att excitera bundna elektroner (oftast i den praktiska enheten elektronvolt, eV). Värdet på denna tröskel studeras ofta, inom den ovannämnda moderna teorin för fasta kroppars elektronstruktur, och benämnes mer specifikt "bandstruktur".

Vi återvänder nu till de rörliga ledningselektronerna, som är avgörande för metallernas optiska och elektriska egenskaper. Tex kan den låga termiska emissionen hos metaller, dvs den höga reflektionen för infraröda vågor (ekv 3), förklaras av att materialet är en god elektrisk ledare. Elektrisk ledning sker med hjälp av ledningselektroner, vars lätt rörlighet också innebär att de effektivt polariseras av en infallande ljusvåg. För en god elektrisk ledare och för det frekvensområde, som är karaktäristiskt för termisk strålning, sker denna polarisation så att strålningen i första hand reflekteras. Den låga andel som tränger in i materialet absorberas i ett mycket tunt ytskikt beroende på att ledningselektronerna kolliderar med varandra och därmed sänker sin energi. Denna förklaring till den låga termiska emittansen är i princip giltig för både dopade halvledare och metallbaserade multilager enligt avsnitt 1.1. Inte bara ädelmetaller, utan också dopad tennoxid är följdriktigt goda elektriska ledare.

De optiska egenskaper som uppträder på grund av de rörliga ledningselektronerna beskrivs med förvånande exakthet av den ovannämnda klassiska Drudeteorin. Denna är i grund och botten en tillämpning av mekanikens rörelseekvation för en dämpad oscillator, där elektronen accelereras av den elektromagnetiska vågens elektriska fältvektor och bromsas av en hastighetsberoende friktion, som representerar kollisioner mellan elektronerna och mot defekter i materialet.

Vid en viss fotonenergi uppträder ett brant steg mellan låg och hög reflektans. Läget för detta steg förutsäges kvantitativt av Drudeteorin. Frekvensen vid vilken övergången mellan hög och låg reflektans inträffar är proportionell mot kvadratroten ur ledningselektronernas densitet, och den är skarpare, ju renare och mer perfekt materialet är. Vi inför beteckningen $\hbar\omega_p$ för denna s k plasmaenergi. Drudemodellen beskriver dock endast de rörliga ledningselektronernas optiska effekter. I de flesta metaller finns dessutom de bundna elektroner, vars excitation vid högre fotonenergier stör det enkla Drudeuppträdandet. En ytterligare komplikation är att de båda effekterna ofta är sammankopplade genom "skärmning". Detta

innebär att de bundna elektronerna polariseras av den elektromagnetiska vågen vid betydligt lägre energi än vid vilken de exciteras. Resultatet av detta tillskott till polarisationen blir att plasmaenergin, och den därmed sammanhängande reflektanskanten, förskjutes mot lägre energi. Vi inför beteckningen $\hbar\omega_p^*$ för denna skärmade plasmaenergi. Existensen och storleken av skiftet beror av detaljer i elektronstrukturen, vilka i sin tur kan variera även mellan närbesläktade metaller. Ädelmetallerna illustrerar mycket tydligt detta. Koppar, silver och guld har en ledningselektron per atom, samma struktur (fcc) och ungefär samma storlek på enhetscellen. Densiteten av ledningselektroner, och därmed plasmaenergin, blir därför ungefär lika för dessa metaller, se tab 2.1 nedan. Alla ädelmetallerna har emellertid 10 bundna s k d-elektroner per atom, och dessa kan exciteras av ljus med högre fotonenergi än respektive tröskelenergi. Den polarisation som d-elektronerna orsakar ger upphov till avsevärt olika skift av de ursprungligen näraliggande $\hbar\omega_p$ -värdena, så att de skärmade plasmaenergierna $\hbar\omega_p^*$ blir väsentligt mer olika, se tabell 2.1 nedan. Det är dessa skiftade reflektanssteg, som förklarar ädelmetallernas olika färg. Silver har steget just utanför det synliga området och blir därför ofärgat i reflektans. För koppar och guld däremot hamnar steget i det synliga området, vilket ger upphov till deras karaktäristiska färger.

Vi kan använda Drudemodellen för att förklara en stor del av likheterna och skillnaderna mellan LE-beläggningar av typ 1 och 2. Densiteten av ledningselektroner är, som nämndes i avsnitt 1.1, ungefär en faktor 100 gånger så hög i metaller som i den dopade tennoxiden. Detta innebär att typiska metaller enligt Drudemodellen har ett reflektanssteg i fotonenergiintervallet 3-30 eV, dvs motsvarande ljusvåglängderna 400-40 nm. *En elektrongas med metallisk densitet är genomskinlig för ultraviolet ljus.* Detta stämmer väl med den alldagliga observationen att metaller inte är genomskinliga för synligt ljus, men också med det en gång mycket överraskande experimentella resultatet att alkalimetallerna har hög transmission av ultraviolet ljus. Inte bara existensen av ett brant reflektanssteg, utan också dess läge på våglängdsaxeln ges med god noggrannhet av Drudeteorin.

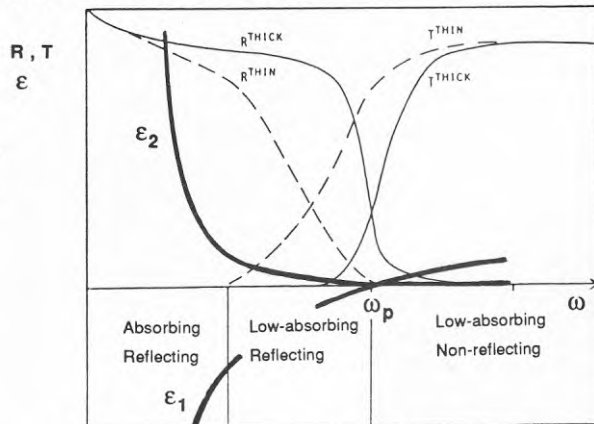
För den dopade tennoxiden däremot kommer motsvarande reflektanssteg att hamna vid mycket lägre fotonenergi, typiskt 0.5 eV motsvarande våglängden 2500 nm - dvs ungefär i enlighet med idealkurvan i fig 1.1. Vi kan på detta enkla vis förstå att dopade tennoxidbeläggningar transmittar ljus med våglängder i intervallet 300-2500 nm och reflekterar långvågt ljus som i figur 1.3.

Den stora skillnaden mellan de båda är det sätt på vilket transmission av synligt ljus kan förklaras. Tennoxiden, som framhölls i avsnitt 1.1, transmittar synligt ljus vars karaktäristiska energi är mindre än energigapet (ca 3.8 eV). av samma skäl som ett dielektrikum. Den höga dopningen och imperfektion hos materialet orsakar likväl en viss absorption. I praktiken kan en beläggning på upp till 1-2 μm användas på ett fönster.

För att åstadkomma transmission av synligt ljus genom en metallfilm måste den göras mycket tunn, eftersom metallen i bulk form är reflekterande. Orsaken till att

en tunn ädelmetallfilm uppvisar hög transmittans av synligt ljus är emellertid mer subtil än att enbart värdet $\alpha d \ll 1$ där α = materialets absorption och d = filmtjockleken. En fullständig analys visar att också materialets brytningsindex n har en avgörande inverkan på hur stor andel av infallande ljusintensitet, som tränger igenom även den andra gränssytan. Det är med andra ord nödvändigt att beakta även reflektionsförlusterna för att få en korrekt uppfattning om den totala, transmittansen. Man finner då, att om metallen har ett lågt brytningsindex, så kommer reflexen från den mycket tunna filmens front- och bakyta att ha motsatt fas och ungefär samma belopp, dvs den resulterande reflexen blir ≈ 0 . Denna del av beskrivningen baserar sig på Fresnelformalismen för interferenseffekter i tunna filmer. Det är emellertid frågan om en speciell form av interferens, som består i att filmen antireflexbehandlar sig själv. I motsats till den konventionella antireflexbehandlingen med ett dielektriskt skikt, är i detta fall inte effekten så känslig för den absoluta filmtjockleken och ljusets infallsvinkel. Låg total reflektans fås över hela det intervall för vilket villkoren $\alpha d \ll 1$ och $n \ll 1$ är uppfyllda. Ädelmetallfilmer med en tjocklek av 5-40 nm uppfyller dessa båda villkor. Denna förklaring belyser sålunda varför just ädelmetaller utnyttjas i metallbaserade LE -beläggningar. Sammanfattningsvis kan sålunda sägas att en dopad tennoxidfilm transmitterar synligt ljus därför att materialet är genomskinligt. En ädelmetallfilm däremot transmitterar synligt ljus därför att den är tunn och har ett lågt brytningsindex. I avsnitt 2.3 diskuteras i vilken utsträckning titannitrid uppfyller dessa villkor i jämförelse med silver, som har unikt gynnsamma egenskaper. Redan på basis av ovanstående kriterium kan vi emellertid utesluta de flesta övriga rena metaller, såsom t ex järngruppen: järn, kobolt, nickel och krom, vilka inte har tillräckligt lågt brytningsindex i det synliga våglängdsområdet.

I figur 2.1 från arbete II sammanfattas Drude-beskrivningen av den spektrala variationen hos elektrongasens optiska egenskaper. Observera att på x-axeln angives frekvens, vilken är omvänt proportionell mot ljusvåglängden..



Figur 2.1
 Frekvensberoendet hos reflektans
 och dielektricitetsfunktion för ett
 Drudematerial i bulk och som
 tunn film.

I figuren har även real- (ϵ_1) och imaginärdel (ϵ_2) av den komplexa dielektricitetsfunktionen skissats. Den första är ett mått på materialets dispersion och den andra dess effektabsorption.

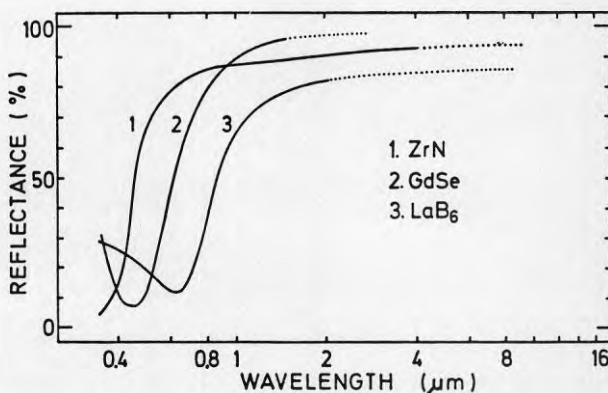
Ovanstående kvalitativa diskussion av skillnader mellan den selektiva transmissionen hos dopad tennoxid och ädelmetallfilmer kan kvantifieras med hjälp av de båda parametrarna $\hbar\omega_g$ och $\hbar\omega_p^*$ och hur dessa är relaterade till det synliga ljusets energi: 1.6 -3.4 eV. Den ovannämnda skillnaden mellan ädelmetallerna avspeglas därvid i att $\hbar\omega_p^*$ för koppar ligger inom det synliga intervallet, medan motsvarande värde för silver ligger vid något högre energi.

På basis av ovanstående resonemang kompletterat med en något mer detaljerad analys av den komplexa dielektricitetsfunktionen kan man uppställa två tumregler för de metalliska material, som i form av en tunn film uppvisar optisk selektivitet av det slag, som lämpar sig för transparenta LE-beläggningar:

- 1) Materialet bör ha så hög infrarödreflektans som möjligt
- 2) Reflektanskurvan bör ha ett brant steg i det synliga, eller strax över det synliga, fotonenergiintervallet.

Den första reglen är uppenbar redan utifrån resonemanget i avsnitt 1.1 - en tunn film måste vara gjord av ett material med hög IR-reflektans, för att ge låg termisk emittans. Eventuella omgivande oxidfilmer påverkar (i bästa fall) inte IR-reflektansen. Den andra reglen sållar fram de material, som i form av en tunn film kan ha låga reflektionsförluster i det synliga området trots hög densitet av ledningselektroner. I sin enklaste form är regel två uppfylld om ämnet har en stark färg. I figur 2.2 presenteras tre exempel på material vars reflektansspektra uppfyller de två kriterierna ovan.

Figur 2.2
Reflektansspektra för ogenomskinliga prover av zirconiumnitrid, gadoliniumselenid och lantanhexaborid.



Det första materialet, ZrN, ingår i den grupp övergångsmetallnitrider vars optiska selektivitet diskuterades redan i den föregående slutrapporten, och i avsnitt 2.3 kommer de första mätresultaten på tunna filmer att refereras. De två övriga materialen har emellertid framkommit som tänkbara LE-beläggningar på basis av en litteratursökning enligt de här presenterade principerna. Det är en väsentligt lättare uppgift att söka reflektansdata för bulkprov i litteraturen, än att finna pålitliga värden på de optiska konstanterna, men å andra sidan krävs de senare för att beräkna transmissionen hos en tunn film. Det är ett grundläggande faktum att två ämnen,

som i bulk form har identiska reflektanskurvor i ett visst spektralt område, kan i form av tunna filmer ha olika transmittansspektra i samma spektrala område.

I tabell 2.1 från II har samlats parametervärden för redan utnyttjade och tänkbara framtida material till LE-beläggningar, som framkommit vid litteratursökning i enlighet med ovan formulerade kriterier. Storheten ϵ_∞ är en parameter som på enklast möjliga sätt kvantifierar polarisationen från de bundna elektronerna vid fotonenergi, som ligger klart under tröskeln för deras excitation.

Tabell 2.1 Parameterkaraktärisering av LE-material

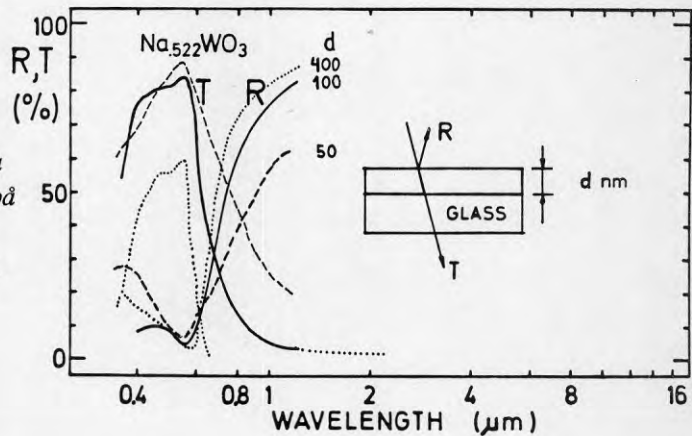
Ämne	$\hbar\omega_p$ (eV)	$\hbar\omega_p^*$ (eV)	$\hbar\omega_g$ (eV)	ϵ_∞
Halvledare:				
SnO ₂	0.74	0.83	3.6	4
In ₂ O ₃	2.2	1.1	3.6	4
CdSnO ₄	1.6	0.8	4	
ZnO	1.08	0.54	3.5	4
Metaller:				
Cu	9.3	2.3	2.1	4.5
Ag	9.2	3.9	3.8	2.55
Au	8.7	2.4	2.4	7
Al	15.8	14.7	(1.4)	-
TiN	6.7	2.6	2.6	-
ZrN	7.2	3.0	3.5	-
HfN	7.3	3.1	3.5	-
GdSe	5.3	2.5	-	-
LaB ₆	4.2	1.77	2.25	-
ReO ₃	5.5	2.2	2.3	5.0
RuO ₂	-	2.0	2.1	-
IrO ₂	-	1.8	0.7	-
Na _{.522} WO ₃	4-5	1.8	3.7	5.2
Na _{.94} WO ₃	4-5	2.3	4.2	4.4

Tabellen innehåller de välkända LE-materialen: halvledare som dopats till Drude-uppträdande i termiskt infraröda området, samt ädelmetallerna och övergångsmetallnitriderna. I detta sammanhang är emellertid de sju sista ämnena oprövade nyheter. De är metall-metalloidföreningar, företrädesvis metalloxider, som i sig själva eller genom legering med en alkalimetall, är elektriskt ledande och IR-reflekterande.

De två sista föreningarna, s k bronser är välkända för sina elektrokroma egenskaper. Den odopade wolframoxiden kan dopas elektrolytiskt varefter de optiska

egenskaperna kan styras reversibelt med strömpulser. De utnyttjas därför på olika typer av bildskärmar för att reglera den visuella transmissionen. Ashai glass i Japan saluför emellertid även rumsfönster med elektrokrom reglering av ljusintaget, och en omfattande teknisk utveckling pågår inom detta område. Parametervärdena för den sista föreningen i tabellen indikerar emellertid att denna också har potential som transparent LE-beläggning. Ett första tecken på detta är att båda materialen har metallisk bulkreflektans, 80-90% nära nog våglängdsberoende i det infraröda området. Om legeringshalten av alkalimetall är tillräcklig kombinerar den Drudeuppträdande med ett osedvanligt brett relaxationsintervall, dvs ett stort våglängdsområde står till förfogande, innan interbandövergångar begränsar transmissionen. Detta framgår av att intervallet mellan $\hbar\omega_p^*$ och $\hbar\omega_g$ är större för $\text{Na}_{0.94}\text{WO}_3$ än för silver. Den synliga transmissionen hos en tunn silverfilm begränsas av dess reflektans, men detta gäller inte för den dopade wolframoxiden. Inte heller begränsas transmissionen, som i fallet koppar, av absorption i det synliga området. Alla tre materialen är sålunda av Drudetyp, men det kan hävdas att wolframbronson bildar en ny kategori av material för LE-beläggningar. I figur 2.3 citeras beräknade transmittans- och reflektansspektra för det mest intressanta fallet, den högdopade natriumbronson för tre olika filmtjocklekar på glas.

Figur 2.3
Beräknade T- och R-spektra
för filmer av natriumbronson på
glas med angiven tjocklek.
Data från Owen et al. 1978.



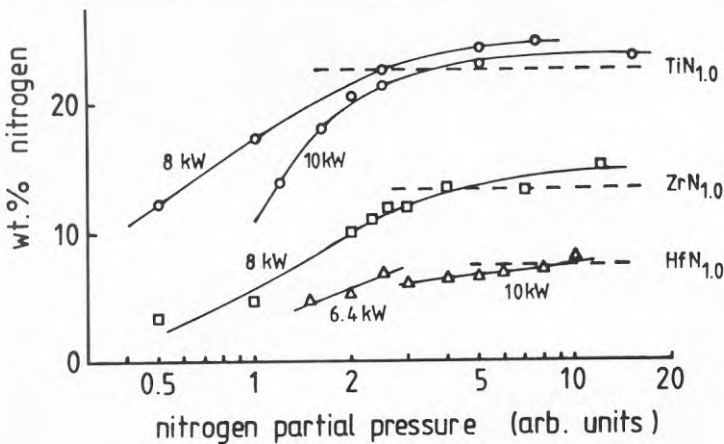
Påståendet om att bronserna representerar en ny kategori av LE-beläggning verifieras av filmtjocklekarna i figuren. Det förefaller som om ca 100 nm, skulle vara ett lämpligt val för en fönsterbeläggning, vilket är väsentligt *mer* än tänkbara ädelmetallfilmer och vidare klart *mindre* än existerande halvlederbeläggningar. Det finns därför goda skäl att experimentellt studera detta nya materialalternativ.

Avslutningsvis vill vi emellertid framhålla att resultaten i figur 2.3 är beräknade utifrån optiska egenskaper hos jämförelsevis perfekta bulkprov. Det är ingalunda säkert att det går att tillverka tunna filmer med lika goda egenskaper. Det finns flera metoder att göra tunna filmer av den odopade wolframoxiden med goda egenskaper, men det är en extra svårighet förknippad med att realisera den höga legeringsgraden av någon alkalimetall, som är källan till ledningselektronerna. Det är vidare långt ifrån klart att en eventuellt framgångsrik laboriemetod för pre-

paration kan skalas upp till en fungerande process på stora glasytor. Möjligheten är likväl tillräckligt motiv för att ytterligare bearbeta detta uppslag till en ny lovande typ av LE-beläggning.

2.2 Icke-transmitterande nitridfilmer

Tidigare optiska mätningar och beräkningar som genomförts, och som rapporterades i föregående slutrapport, väckte ett visst uppseende internationellt och medförde kontakter med andra laboratorier vid vilka man också gjorde nitridbeläggningar för andra ändamål. Titannitrid har sedan länge utnyttjats som beläggning på klockboetter med mycket bättre slitagetålighet än guld. Den dominerande användningen av denna materialgrupp, är som hårdbeläggning på olika typer av verktyg: borrar, svarvstål etc. Det är då en praktisk erfarenhet att beläggningens färg kan utnyttjas som indikator på att beläggningens sammansättning, och därmed de mekaniska egenskaperna, är den rätta. I det första fallet är givetvis också beläggningens färg av stor betydelse. Trots att det är mest aktuellt att utnyttja nitridernas goda mekaniska och kemiska tålighet, fanns det därför ett intresse för optiska egenskaper. Vi har därför gjort optiska mätningar på prover som jonpläterats i Schweiz och sputtrats i USA och resultaten från detta samarbete har publicerats i III och IV. Dessa filmer var så tjocka, och dessutom deponerade på stålsubstrat, att de inte var av direkt tillämpligt intresse för utvecklingen av eventuella transmitterande beläggningar på glas. Vi bedömde emellertid att arbetet kunde ge vidgad materialkunskap och att samarbetet med flera forskare inom området vara värdefullt. Det visade sig också ge en möjlighet att göra de första mätningarna på transmitterande zirconiumnitridfilmer (rapport VI, se avsnitt 2.3).



Figur 2.4 Filmsammansättning som funktion av partialtrycket för kväve för de tre övergångsmetallnitriderna. Den streckade linjen markerar stökiometrisk sammansättning.

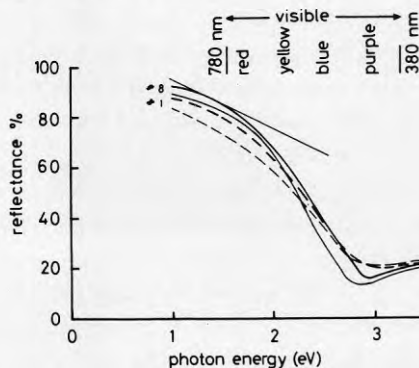
Figur 2.4 ovan illustrerar den variation i sammansättningen, x i MeN_x ($Me = Ti, Zr$ eller Hf), som kan erhållas vid reaktiv magnetronsputtring av dessa nitrider, genom att variera halten av kvävgas i sputterkammaren. Sammansättning har be-

stämmts med hjälp av röntgenmikrosondmätningar. Det är karaktäristiskt att x ökar snabbt med ökande partialtryck kväve för $x < 1$, men för $x > 1$ är kurvorna nästan plana. Vid överskott på kvävgas bildas nitriden på katoden och sputtras som förening. Detta är i och för sig ogynnsamt eftersom sputterhastigheten därvid reduceras dramatiskt (se avsnitt 2.4).

Figur 2.5 nedan förklarar varför titannitridbeläggningens färg varierar så kraftigt, och kan utgöra en indikator på sammansättning och deponeringsbetingelser. Den kraftiga reflektanskanten i TiN är belägen mitt i det synliga området, och i figurens överkant har motsvarande synliga kulörer angivits. Det resulterande synintrycket från en reflekterande TiN-film blir gult och som framhållits snarligt guld.

Figur 2.5

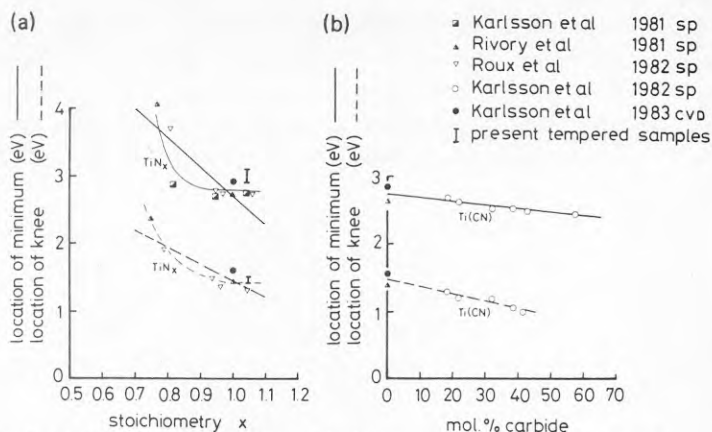
Reflektanskurvor för jonpläterade TiN_{1,05}-filmer efter åldring och värmebehandling. Den räta linjen visar konstruktionen för att definiera "knäet", se texten nedan.



Titannitridens reflektanskant är ett exempel på en kombination av Drudeuppträdande och interbandövergångar, såsom detta beskrevs i föregående avsnitt. Dess läge bestäms både av densiteten av ledningselektroner och den skärmningsfaktor ϵ_{∞} , som i sin tur beror av de hårdare bunda elektronernas polarisation. Dessutom är den uppgång i reflektansen som inträffar vid ca 2.8 eV, en direkt effekt av att dessa interbandövergångar startar. Motsvarande uppgång inträffar för silver vid ca 3.8 eV. Man inser därför att det precisa läget och utseendet hos reflektanskanten påverkas av detaljer i materialets elektronstruktur. Vi har som parametrar infört två fotonenergi: för reflektansminimum och för ett fenomenologiskt definierat "knä" där reflektansen faller. Det senare bestäms av tangeringspunkten mellan reflektanskurvan och en linje parallell med linjen mellan punkterna (0 eV, 100% reflektans) och (5 eV, 0% reflektans). Ett exempel på konstruktionen visas i figuren ovan för prov nr 8. Reflektansspektra i figuren gäller något överstökiometriska prover, nr 1 (streckade linjer) och nr 8 (heldragna linjer) och de olika kurvorna visar effekterna av lagring (tjocka linjer) och värmebehandling: 1 h i 900 °C (tunna linjer). Motsvarande mätningar har utförts för prover med andra sammansättningar och dessutom korrelerats med röntgendiffraktions bestämning av gitterkonstanterna. Dessa senare mätningar visade att filmerna har en avsevärd textur, dvs enhetscellen i dessa polykristallina filmer är distorderad i förhållande till en enkristall med samma stökiometri. Figureerna 2.6 a och b visar hur de båda parametrarna varierar med sammansättning, dels med x som i figur 2.4, men också

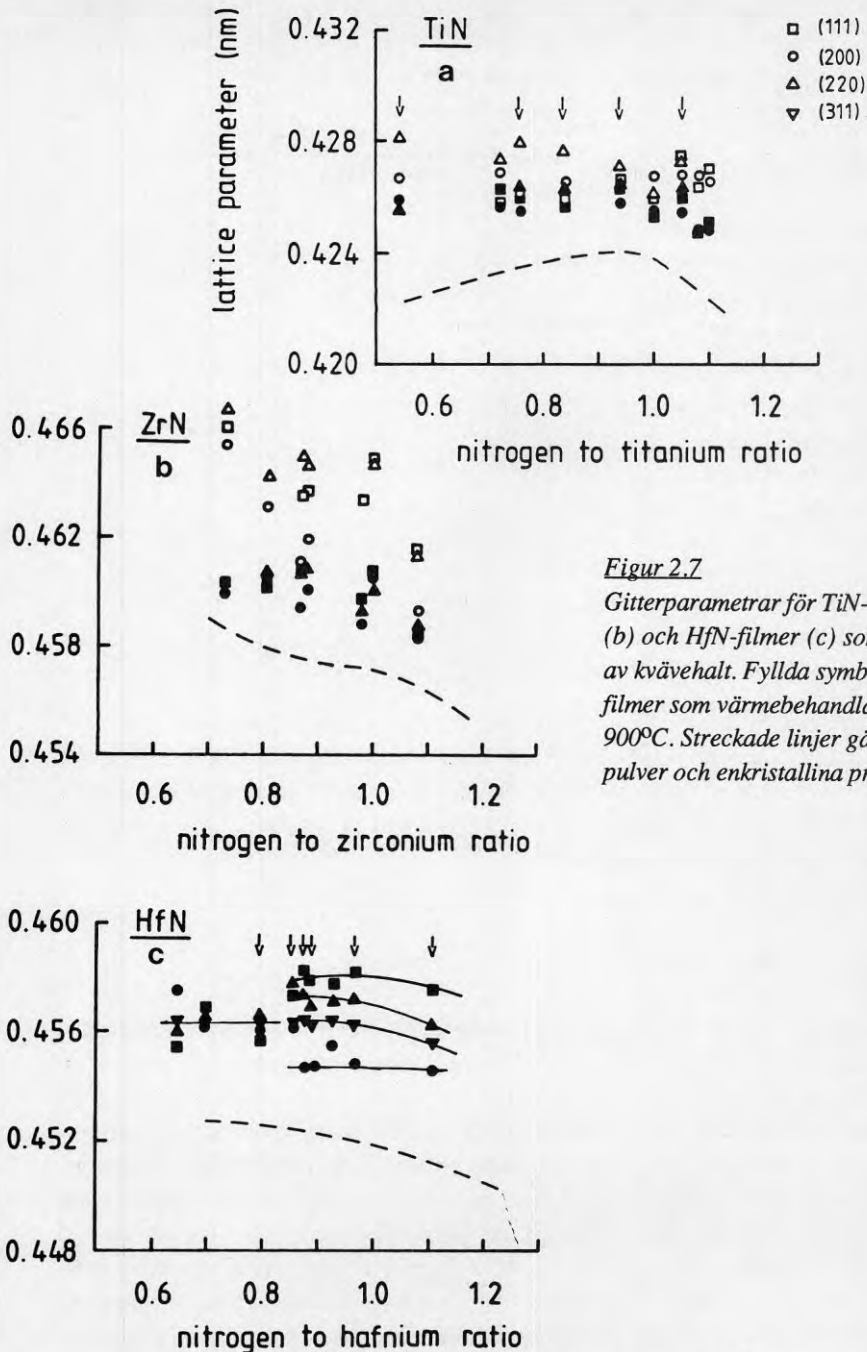
Figur 2.6

Parametervariation med sammansättning för reaktivt sputtrade TiN_x - och TiC_yN_{1-y} -filmer



med kolhalten i karbonitriden TiC_yN_{1-y} . En av de intressanta egenskaperna hos denna materialgrupp är att stabila fasta lösningar kan prepareras för vitt skilda y -värden. Resultaten i figuren är en sammanställning från ett flertal olika publicerade arbeten avseende både sputtrade ("sp") och CVD-framställda filmer. De visar att i dessa fall så förskjutes reflektansknäet och reflektansminimum mot lägre fotonenergi när kväve- respektive kolhalten ökas. Detta är i och för sig vad som förväntas och kan förklaras som en konsekvens av en sjunkande täthet av ledningselektroner. Från enkla kemiska utgångspunkter kan man förvänta sig att för varje kväveatom, som ersättes av en kolatom så blir det en ledningselektron mindre. Denna enkla kemiska modell utnyttjades tidigare i studier av karbonitridernas optiska egenskaper och kvantitativ överensstämmelse kunde uppnås (Karlsson et al 1982). De filmer som då studerades var preparerade med reaktiv sputtering vid IFM i Linköping på glas- och kvartssubstrat. Nu applicerades denna kemiska modell för att direkt beräkna reflektansspektra med hjälp av formalismen för en skärmad elektrongas. Det visade sig gå bra att anpassa beräkningarna, så att resultaten stämde med enstaka reflektansspektra, t ex de som citerats i figur 2.5 ovan. Där emot gick det inte att förstå den variation i parametervärden, som därvid erhöles för olika sammansättningar. Vi kan för närvarande inte förklara varför den enkla modellen stämmer så mycket bättre för de karbonitriderna som sputtrats på glas i Linköping, än för de som sputtrats på stål i Ingersoll Research Center, Des Plaines, Illinois. En sannolik delförklaring till skillnaderna är att dessa senare prover visat sig ha expanderade gitter. Atomavstånden är med andra ord större än i den jämviktstruktur som en enkristall utgör. Resultaten för ett stort antal sammansättningar av alla tre nitriderna har samlats i figur 2.7 på nästa sida.

Det är uppenbart att prover av denna typ har expanderade gitter innan de värmebehandlats. Det är inte förvånande att en struktur, som inte är i termodynamisk jämvikt, uppvisar irregulariteter i de optiska egenskaper, som är kritiskt beroende av balansen mellan Drudeuppträdande och interbandövergångar. Det är samtidigt intressant att på detta vis konstatera bakgrunden till att färgen hos TiN -beläggningar kan vara så känsligt beroende av strukturella avvikelser, som i sin tur har en av-



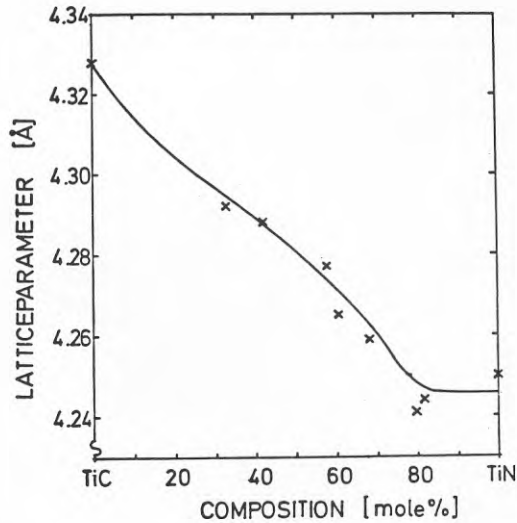
Figur 2.7

Gitterparametrar för TiN- (a), ZrN- (b) och HfN-filmer (c) som funktion av kvävehalt. Fyllda symbolern gäller filmer som värmebehandlats 1 h i 900°C. Streckade linjer gäller för pulver och enkristallina prover.

görande betydelse för de mekaniska egenskaperna. Svaret på frågan *varför* de här studerade beläggningarna har förstörade gitterparametrar kan f n bara bli en spekulat. Det kan bero både på att olika substrat vid olika temperaturer använts och att olika processer utnyttjats. Vi skall i nästa avsnitt se att de optiska egenskaperna hos TiN-filmer förbättras om de deponeras på värmda substrat. Det är under alla

omständigheter av intresse att jämföra gitterdata ovan med besläktade mätningar som gjorts på Linköpingsproverna. Figur 2.8 visar den kubiska gitterparametern för ett antal karbonitridprover, som funktion av kvävehalten i mol%.

Figur 2.8
Gitterparameter (X) i Ångström ($1\text{Å} = 0.1\text{ nm}$), som funktion av sammansättning för karbonitridfilmer sputtrade på värmda glas-substrat. Heldragen linje motsvarande bulkvärden. Från Karlsson et al 1982 b.



Den heldragna linjen i figur 2.8 markerar jämviktsvärden och vi ser att i detta fall ansluter filmdata mycket bättre till jämviktsstrukturen. En väsentlig slutsats av det ovanstående är att Linköpingsfilmerna överensstämmer bättre med materialets jämviktsstillstånd. En möjlig förklaring till denna skillnad är att deponeringen utfördes på glas- och kvartssubstrat.

2.3 Transmitterande filmer från andra laboratorier

I detta avsnitt refereras experimentella resultat för nitridfilmer med mer direkt anknytning till LE-beläggningar. Tunnsfilmsgruppen, IFM Linköping sputtrade för våra undersökningar transmitterande TiN-filmer, först på rumstemperatur, och sedan på 400°C , glas- och kvartssubstrat. De ur tillämpningssynpunkt mest väsentliga resultaten från dessa tidiga mätningar presenterades i den föregående slutrapporten, kap 3 (Ribbing, 1986). I detta sammanhang görs endast kompletteringar från det avslutande arbetet V, vilket inte var publicerat när den rapporten skrevs. Därefter beskrivs också i korthet de resultat som erhållits med de transmitterande zirconiumnitridfilmer. Dessa prover var, liksom de ovan beskrivna, sputtrade på Ingersoll Research Center, BorgWarner Corp. men i motsats till dessa deponerade på Corningglassubstrat och så tunna att de var transmitterande för synligt ljus. Såvitt vi känner till var detta de första transmittansmätningarna på ZrN.

Tabell 2.2 är en sammanställning av data om tunna TiN-filmer som sputtrats i Linköping. Prov nr 1-3 gjordes på rumstemperatursubstrat och 4-10 på substrat som värmts till 400°C .

Tabell 2.2. Sputtertider samt optiska och elektriska data för en provserie transmitterande TiN-filmer.

Prov nr	Sputter-tid (s)	Tjocklek (nm)	Resistivitet ($\mu\Omega\text{cm}$)	Plasma-energi (eV)	Relaxations-tid (10^{-15} s)
1		13		7.8	0.75
2		22		7.1	0.91
3		41.5		(6.5)	(1.25)
4	15	5 \pm 0.9		(9.5)	(0.94)
5	20	12.2 \pm 1	74	7.3	1.04
6	25	12.7 \pm 0.3	60	7.5	1.14
7	35	18.1 \pm 0.4	54	7.7	1.35
8	30	21.3 \pm 0.6	65	7.0	1.18
9	50	31.0 \pm 0.6	51	7.1	1.46
10	120	80.0 \pm 0.2	47	(5.9)	(3.12)

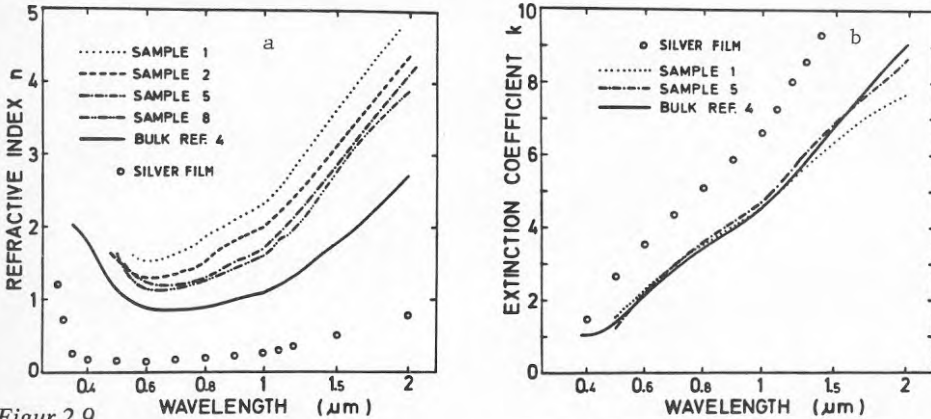
Filmtjockleksvärden i den tredje kolumnen i denna tabell har erhållits med hjälp av kombinerade reflektans- och transmittansmätningar, som också utnyttjats för att beräkna de optiska konstanterna n och k på det sätt som refererades i den föregående slutrapporten. Beskrivningen upprepas inte här, men en principiell punkt bör betonas. För en okänd film görs först vid en lämplig våglängd tre mätningar: normal reflektans och transmittans för opolariserat ljus, samt transmittans för p-polariserat ljus vid 60° infallsvinkel. Med dessa tre mätvärden ger ett iterativt räkneförfarande enligt Nestell-Christy (1972) de båda optiska konstanterna n och k vid denna våglängd, samt också filmtjockleken d . För övriga våglängder räcker det i princip att enbart mäta de två storheterna R och T vid normalt infall, eftersom det endast är de optiska konstanterna, som är våglängdsberoende. Genom att mäta alla tre variablerna vid ett antal våglängder kan man dock överbestämma ekvationerna och därigenom erhållas de felgränser som inkluderats i tabellen.

Resistiviteten mättes med en linjär fyrapunktsprob, sålunda med separata ström- och spänningskontakter. Om filmdimensionerna kan anses stora i förhållande till probens erhålles då resistiviteten ur sambandet:

$$\rho = \frac{V \pi}{I \ln 2} d \quad (4)$$

med uppenbara beteckningar. Resistivitetsvärdet bör vara så lågt som möjligt, ty det är korrelerat till den termiska emittansen. Plasmaenergin och relaxationstiden erhålles genom analys av filmens optiska egenskaper. Relaxationstiden är ett mått på den tid som förflyter mellan laddningsbärarnas kollisioner, och den bör alltså vara så lång för att ge låg resistivitet och emittans. Det faktum att relaxationstiderna är systematiskt längre för filmerna 4-10 tyder på att substratvärmning förbättrar filmens metalliska egenskaper. I den föregående slutrapporten noterades att också de integrerade optiska parametrarna T_{sol} och R_{IR} förbättrades hos de filmer

som preparerats vid högre substrattemperatur. Det mest övertygande kriteriet på att filmkvaliteten förbättras vid substratvärmning har vi emellertid funnit vara de optiska konstanternas värden. Detta demonstreras mycket tydligt av $n(\lambda)$ - och $k(\lambda)$ -kurvorna i figur 2.9 a och b.



Figur 2.9

a) Brytningsindex n vs våglängd för transmitterande TiN-filmer enl tabell 2.2 och bulk silver b) Extinktionskoefficienten k vs våglängd enl a.

Jämförelsen mellan filmer som deponerats på rumstemperatursubstrat (nr 1 och 2) och på värmda substrat (nr 5 och 8) visar entydigt att brytningsindex i det synliga våglängdsområdet reduceras signifikant av substratvärmningen. Vi konstaterade i avsnitt 2.1 att låga n -värden var väsentligt för att erhålla hög transmissionen för synligt ljus genom ett metallbaserat multilager. Resultaten i figur 2.9a demonstrerar på ett grundläggande sätt hur TiN-filmerna förbättras vid substratvärmning. Det var en överraskande nyhet med principiellt värde, att skillnaderna på detta vis så tydligt avspeglar sig i brytningsindex n , vilket också kvantitativt bekräftar beskrivningen i avsnitt 2.1. Extinktionsfunktionerna är däremot nära nog identiska. Jämförelse mellan filmer av olika tjocklek ger inte fullt så tydligt utslag i figur 2.9. Det förefaller emellertid som om det är svårt att uppnå lika goda metalliska egenskaper hos en mycket tunn film, ≈ 10 nm, som för en ogenomskinlig beläggning >50 nm. Detta är egentligen föga överraskande eftersom en tunn ytoxid har mycket större inverkan i det förra fallet.

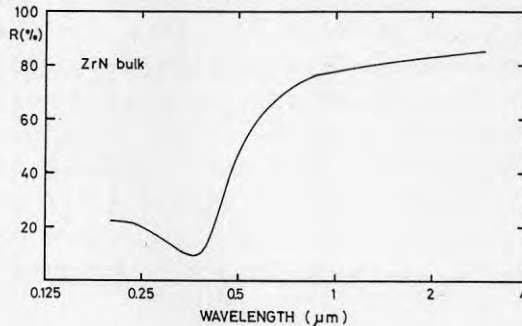
För att underlätta en jämförelse med den mest utnyttjade ädelmetallen silver, har dess optiska konstanter också infogats i figurerna 2.9. Värderna för silverfilmer, som sputtrats vid lågt tryck i våra tidigare studier har valts. Denna jämförelse visar mycket tydligt att transmitterande TiN-filmer, även om de kunde ges samma optiska konstanter som bulkmaterialet, likväl inte skulle kunna mäta sig med silverfilmer för LE-applikationer.

I samband med de mätningar som beskrevs i föregående avsnitt: sputtrade nitrider på ståls substrat, fick vi genom samma källa, BorgWarner Corp. Illinois, möjlighet att mäta på tunnare filmer av ZrN på borsilikatglassubstrat, vilket rapporterats i

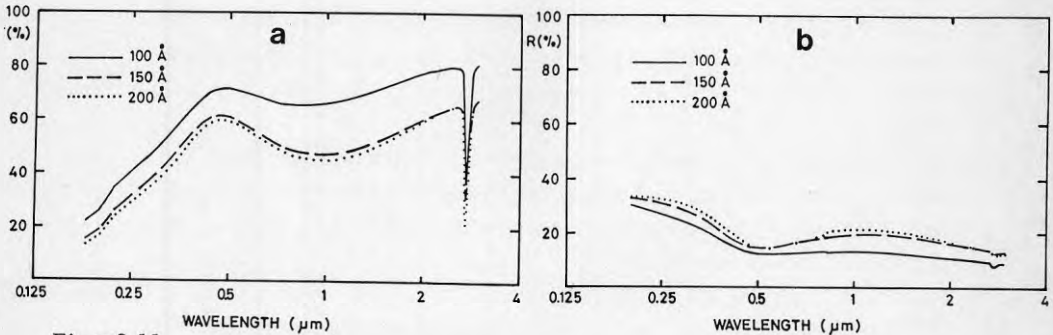
VI. I figur 2.10 nedan återges reflektansspektrum för ett ogenomskinligt prov (390 nm) från denna serie. Detta spektrum uppfyller väl de båda kriterierna från avsnitt 2.1 ifråga om hög IR-reflektans och ett markant steg ungefär i det synliga området. Detta spektrum överensstämmer också med det som tidigare uppmäts för CVD-prover av hög kvalitet från Optical Sciences Center, University of Arizona. Ett exempel härpå återgavs i den första slutrapporten, fig 4.2 (Ribbing, 1982).

Figur 2.10

Nära normalt reflektansspektrum för en sputtrad 390 nm tjock ZrN-film på kvartssubstrat.



Det fanns sålunda goda skäl att förvänta sig tunna, transmittande ZrN-filmer tillverkade under samma betingelser, skulle visa goda selektiva egenskaper. En förhoppning, som tyvärr inte infriades. Detta framgår med all tydlighet av de T- och R-spektra för tre ZrN-filmer, 10, 15 och 20 nm tjocka som återgives i figurerna 2.11 a och b.



Figur 2.11

Transmittans- (a) och reflektansspektra (b) för reaktivt sputtrade ZrN-filmer 10, 15 respektive 20 nm tjocka.

De låga reflektansvärdena i det infraröda området i 2.11b visar att ingen av de tre filmerna har den önskvärda metallkaraktären. En 20 nm film borde åtminstone ha en reflektans över 50 % vid våglängden 2 μm . Den höga transmissionen i a-figuren visar också att dessa filmer inte är metalliska utan snarare har en dielektrisk karaktär. Den ofrånkomliga slutsatsen av dessa observationer är att filmerna har så hög syrehalt att de snarare bör benämnas zirconiumoxynitrid. Det skarpa minimum i transmittans som uppträder strax under 3 μm är karaktäristiskt för absorption i vatten. Det är därför troligt att filmerna dessutom innehåller en viss koncentration vatten, ev adsorberat på ytan. Förekomsten av syre i dessa filmer har be-

kräftats med hjälp av djupprofilmätningar med Augerspektroskopi.

Förändringen från den utpräglade metallkaraktären hos provet i figur 2.10 till nära nog dielektriskt uppträdande i 2.11 är illustrativ för de svårigheter som uppträder vid deponering av tunna, transmitterande filmer. Det är mycket sannolikt att även 390 nm-filmen i den förra figuren också har en ytoxid och/eller adsorberat vatten. Denna i detta sammanhang tunna beläggning påverkar emellertid inte de resulterande optiska egenskaperna hos den tjocka filmen, men kan bli nära nog dominerande för de tunna proverna i figur 2.11. Det är också lärorikt att denna förändrade karaktär omedelbart, och utan svårighet, observeras i de optiska mätningarna, men är väsentligt svårare att avläsa från de i och för sig känsliga Augermätningarna. Det är ännu för tidigt att säga något om möjligheterna att göra bättre transmitterande ZrN-filmer. Det är känt att zirconium har större tendens att oxideras än titan, och det är därför förmodligen svårare att sputtra ren ZrN än TiN. Det finns emellertid anledning att göra ytterligare försök, i synnerhet som potentialen för att åstadkomma optisk selektivitet är något större för ZrN än för TiN.

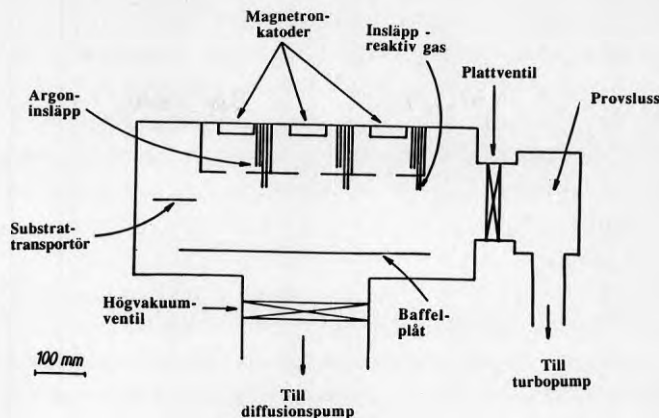
2.4 Egenpreparerade TiN-beläggningar

I detta avsnitt sammanfattas de resultat som uppnåtts med med nitridfilmer och trippellager inkluderande nitridfilmer, vilka preparerats i den sputteranläggning, som byggts i Uppsala. Uppbyggnaden av denna anläggning finansierades med anslag från Styrelsen för Teknisk Utveckling, men eftersom konstruktionen i väsentliga avseenden anpassades för att tillverka nitridbaserade trippellager ges inledningsvis en kort beskrivning av apparaturens uppbyggnad.

Konstruktionsarbetet skedde med rådgivning från tunnfilmgrupperna vid Loughborough University of Technology och Institutionen för Fysik och Mätteknik, Linköpings Universitet. De speciella överväganden, som styrde utformningen av apparaturen var bl a:

- a) Anläggningen skulle medge framställning av multilagerbeläggningar med tre olika utgångsmaterial utan att vakuumkammaren öppnas.
- b) Systemet skulle tillåta stabil sputtring med tre olika gaser, varav två reaktiva.
- c) Deponeringsvillkoren skulle ej skifta när substratet flyttats mellan deponeringszonerna.
- d) Hög produktivitet av prover upp till 10x10 cm skulle eftersträvas.

Figur 2.12 är en schematisk tvärsnitt av den konstruktion som valdes bl a på basis av dessa kriterier. Ett speciellt grunddrag i utformningen, är att vakuumkammaren byggdes fyrkantig istället för cylindrisk, vilket är vanligast för laboratoriebruk. Detta val är inte i första hand betingat av att stora anläggningar för fönsterbeläggningar är rektangulära, utan snarare för att det är lättare att anpassa denna geometri till rektangulära substrat och framför allt sputterkatoder ("targets"). Det är enklare att säga till en rektangulär katod än en cirkulär.



Figur 2.12

Principskiss av sputterkammaren för reaktiv magnetronsputtering med de viktigaste komponenterna markerade.

I kammarens lock är tre magnetroner inpassade, elektriskt isolerade mot kammaren och med vakuummätning mot rummet. Dessa består av en katod, vanligen benämnd "target" av det ämne man vill skall ingå i den färdiga filmen. Tre olika metaller kan sålunda genom en elektrisk omkoppling utifrån göras till katod, vilket gör att kriterium a) är uppfyllt.

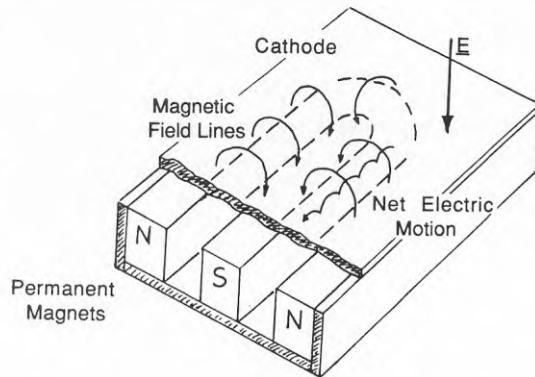
Bredvid katoderna finns insläppsmunstycken för argongas och den reaktiva gasen. Flödet av dessa kontrolleras av elektroniskt styrda precisionsventiler, så att det kan regleras snabbt och reproducibelt. Automaten medger att tre olika gasflöden regleras samtidigt, och det är t ex möjligt att preparera titankarbonitridfilmer genom att argon, kväve och metan samtidigt matas in i kammaren. Detta innebär att kriterium b) är delvis satisfierat.

Kravet på stabilitet i processen är speciellt akut i dessa fall när föreningar med mycket reaktiva metaller önskas. I den situationen föreligger hög risk för instabilitet genom att ett tillfälligt överskott av den reaktiva gasen reagerar med katoden. Om denna på detta vis "förgiftats" genom att t ex oxid eller nitrid bildats på ytan sjunker sputterhastigheten avsevärt. Då minskar konsumtionen av reaktiv gas, så att överskottet på denna ökar ytterligare. För att återvända till den ursprungliga situationen, måste flödet av den reaktiva gasen minskas kraftigt, så att targeten sputtras ren. Den cykel som på detta vis lätt uppkommer brukar kallas hysteres, och är ett välkänt fenomen inom sputtertekniken (Schiller et al. 1980). Det finns olika metoder att undvika, eller i varje fall reducera, hysteresproblemen vid sputtering. I vårt fall valdes den enkla metoden att medvetet välja en överdimensionerad pump till sputtersystemet. Genom att systematiskt pumpa bort det mesta av den reaktiva gasen, kan variationen i total konsumtion minskas, om än till priset av en ökad total konsumtion. Sputterkammaren i figur 2.12 har en volym på ca 88 l. För att pumpa denna volym valdes en diffusionspump (Balzers BFA) med 320

mm diameter och pumphastigheten 5200 l/s. Denna mycket höga pumphastighet reduceras till ca 600 l/s av baffeln och kylfällan mellan pumpen och kammaren, men likafullt är detta väsentligt större än vad en mer ordinär pump skulle ge. Baffelplåten minskar också pumphastigheten i kammaren, men i gengäld fördelar den gasflödet över kammaren, så att, i enlighet med kriterium c), inte en tryckskillnad uppstår mellan de tre deponeringszonerna. Dessutom hindrar den eventuella fragment från katoderna att falla ner i diffusionspumpen eller på den känsliga högvakuumventilen.

Katoderna är sk magnetroner, som placerats i locket på kammaren. Katoden kyls direkt med strömmande vatten. I de fall katodmaterialet är sådant att läckage riskeras vid måttliga temperaturändringar utnyttjas en mellanplatta av rostfritt stål. Magnetronprincipen innebär att magneter arrangeras bakom katoden på ett sådant sätt att ett magnetfält på ca 0.02 T skapas parallellt med katodytan såsom skisserats i figur 2.13.

Figur 2.13
Magnetarrangemang, fältlinjer och elektronbanor vid en plan magnetron.



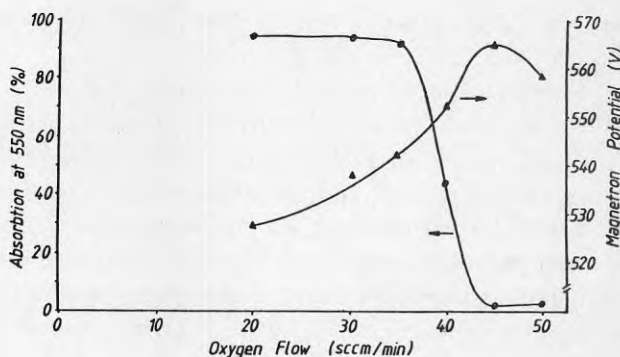
Avsikten med magnetfältet är att fånga in sekundärelektroner från katoden. Dessa utsänds från katoden när den bombarderas av argonjoner från plasmat i kammaren. Genom att elektronbanorna förlängs nära katodytan, som framgår av figuren, uppnås en högre grad av jonisering av argongasen i denna zon. Följden blir att katoden kommer att bombarderas mer intensivt. Fördelarna med magnetron-sputtering är följaktligen att högre sputterhastighet uppnås, och än väsentligare att processen kan upprätthållas vid lägre kammartryck - de infångade sekundärelektronerna koncentreras till den viktigaste volymen närmast katoden. Magnetrontekniken bidrar följaktligen till att uppfylla det sista kriteriet d). En annan viktig åtgärd för att minska tidsåtgången vid provframställning är den separatpumpade provslussen, som skisserats i fig 2.12. Genom denna kan nya substrat införas i kammaren och färdiga prover tas ut, utan att vakuum brytes, vilket reducerar väntetiden mellan olika deponeringar.

Erfarenheterna av denna anläggning är i stort sett positiva. Speciellt har det visat sig att den höga pumphastigheten i stort sett eliminerat problemen med hysteres i den reaktiva processen. Titannitrid- och även -oxidfilmer (se nedan) kan framställas under god kontroll och med reproducibla egenskaper. Den direkta kyl-

ningen av katoderna är det mest effektiva, men innebär också en risk för vattenläckage, vilket vi också brutalt erfarit.

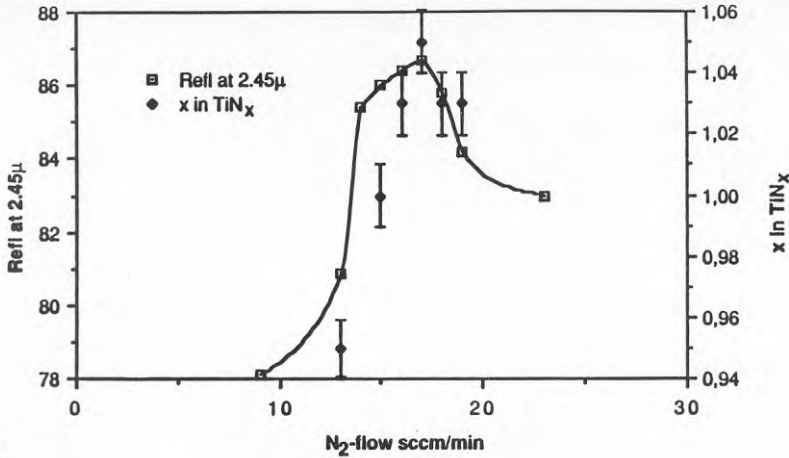
Återstoden av detta avsnitt ägnas åt att redogöra för preparation av och egenskaper hos de titannitridfilmer och nitridbaserade multilager som preparerats i denna sputteranläggning. Den goda stabiliteten hos den reaktiva processen illustreras bl a av figur 2.14, som gäller sputtring av titandioxid. Reaktiviteten mellan syre och titan är mycket hög, vilket innebär att hystereseffekten är ännu besvärligare än i nitridfallet. I diagrammet visas hur den uppmätta magnetronpotentialen och den optiska absorptionen mitt i det synliga våglängdsområdet varierar med tillförseln av syrgas till kammaren.

Figur 2.14
Absorption vid $\lambda=550$ nm
och magnetronpotential vs
syrgasflöde vid sputtring
av titandioxid.



Det faktum att magnetronpotentialen varierar mjukt vid övergången från deponering av nära nog ren metall vid lågt syrgasflöde, till dielektrisk oxid vid tillräckligt högt syrgasflöde bekräftar att processtabiliteten är hög. Även vid mycket reaktiva processer är det möjligt att välja gasflöde och reproducibelt erhålla den önskade filmstökiometrin.

Den goda stabiliteten har utnyttjats för att optimera infrarödegenskaperna hos titannitridfilmerna. Proceduren illustreras av figur 2.15, som visar hur reflektansen vid $2.45 \mu\text{m}$, en godtyckligt vald IR-våglängd, varierar med kväveflödet till sputterkammaren. På den högra y-axeln har avsatts de stökiometrivärden, som har erhållits med Augerspektroskopi på ett urval av de färdiga proverna. Denna analys utfördes Dr A. Perry vid GTE Valeron Corp. där man speciellt utvecklat Augertechniken för att göra kvantitativ analys på denna typ av nitrider. Den heldragna kurvan i figur 2.15 visar hur känsligt de optiska egenskaperna varierar med filmsammansättningen och för det fortsatta arbetet var det av stort värde att på detta vis direkt optimera den mest kritiska egenskapen: IR-reflektansen. Den i och för sig förvånande observationen att detta tycks inträffa vid något överstökiometrisk sammansättning ($x=1.04$) blir på detta vis av mindre praktiskt intresse, men motiverar fortsatta grundläggande studier.



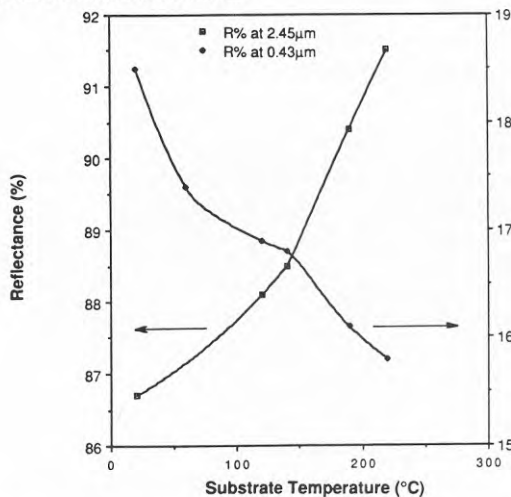
Figur 2.15

Reflektans vid 2.45 μm och stökiometrivärde x i TiN_x , som funktion av kväveflöde.

Försök som utförts vid IFM i Linköping visade att de optiska egenskaperna förbättras vid deponering på värmda substrat, se ovan avsnitt 2.3 speciellt tabell 2.2. Anläggningen i Uppsala utrustades därför med en substratvärmare bestående av Kanthaltråd inbakad i en aluminiumoxidplatta. Detta arrangemang var användbart upp till drygt 200°C, men vid högre temperaturer orsakades sprickor av termiska spänningar. Den relativt stora massan gör också systemet trögreglerat. Emellertid utfördes systematiska försök att förbättra de optiska egenskaperna hos TiN med hjälp av substratvärmning. I figur 2.16 visas exempel på resultaten av dessa ansträngningar. De parametrar som utnyttjas i denna värdering är därvid den ovan utnyttjade reflektansen vid 2.45 μm - som bör vara så hög som möjligt. Till detta har också fogats värdet på reflektansminimum vid 0.45 μm - vilket enligt diskussionen i avsnitt 2.1 bör vara så lågt som möjligt. Det kan sägas var ett mått på i hur hög grad filmen har optisk ädelmetallkaraktär.

Figur 2.16

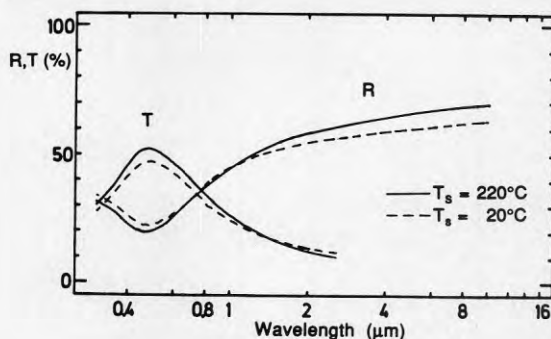
Infraröd- och minimum-reflektans för sputtrade TiN-filmer som funktion av substrattemperaturen.



I figur 2.17 återgives transmittans- och reflektansspektra för TiN-filmer som sputtrats på substrat vid 20 resp 220°C, dvs "ändpunkterna" i figur 2.16. Resultat

taten i figurerna 2.16-17 visar att de optiska egenskaperna förbättras monotont med ökad substrattemperatur. Denna trend är så markant att det är angeläget att

Figur 2.17
T- och R-spektra för TiN-filmer sputtrade på substrat vid angivna temperaturer.



fortsätta till högre temperaturer. Under det sista halvåret har vi därför utnyttjat en egenutvecklad, ny typ av substratvärmare. Den är uppbyggd av en tunn, resistiv, sputtrad beläggning av titanaluminiumnitrid (TiAlN) på ett 0.5 mm elektriskt isolerande substrat av berylliumoxid (BeO). Fördelarna med denna materialkombination är att metallegeringen TiAlN är stabil och jämförelsevis svåroxiderad. Substratmaterialet har trots sin elektriska isolerförmåga mycket hög värmeledningsförmåga, större än t ex metallen aluminium. Detta gör att hela plattan, och därmed substratet, blir jämnt varmt och risken för sprickor minskar avsevärt. Vid sputtring av oxider sker trots allt en oxidation av TiAlN-legeringen, men långsammare än för alternativa material. Anordningen fungerar utomordentligt för substrattemperaturer upp till 600°C, men resultaten i sin helhet är ännu inte färdiga för publicering.

I tabell 2.3 jämföres parametervärden för de filmer som sputtrats i Uppsala på 220° substrat med dem vi studerat tidigare och med värden från litteraturen. Eftersom även andras mätningar är inblandade har vi i denna jämförelse tvingats använda reflektansen vid 1.24 µm, som parameter. Detta värde blir snarare ett mått på brantheten hos reflektanskanten än det typiska IR-värdet. Likväl indikerar ett högt värde också vid denna våglängd goda LE-egenskaper. Referenserna till de olika källorna, angivna i den första kolumnen, finns i arbete VIII.

Det framgår tydligt att de aktuella filmerna har gynnsamma optiska parametervärden, som är fullt ut jämförbara med, eller bättre än, hittills uppnådda resultat. Det bör för övrigt i detta sammanhang betonas att den internationella litteraturen angående den här gruppen av nitrider är utomordentligt omfattande och innehåller åtskilligt om optiska egenskaper. Såvitt vi känner till har däremot knappast någon annan forskargrupp intresserat sig för *transmitterande* titannitridfilmer.

I samband med beskrivningen av sputteranläggningen nämndes att den testats

även för att sputtra titandioxid. Detta gjordes i första hand för att ett av huvudmålen med denna del av projektet varit att preparera nitridbaserade trippellager, optimera de selektiva egenskaperna och värdera dess potential för LE-beläggningar.

Tabell 2.3

Jämförelse av optiska parametervärden för titannitridprover av olika ursprung.

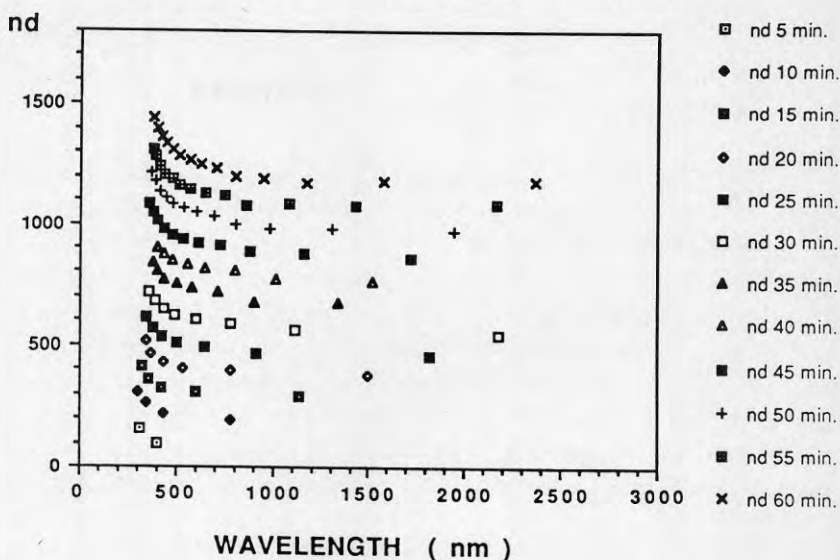
Källa	Preparationsmetod	Reflektans (1.24 μ m)	Reflektans min. värde	Reflektans min pos (eV)
THIS WORK	react. sp.	0.88	0.16	2.9
Perry et al.	react. sp. tempered	0.87	0.17	2.9
Zega et al.	react. sp	0.77	0.15	2.9
Rivory et al.	react. sp	0.75	0.17	2.8
Karlsson et al.	CVD	0.88	0.12	2.88
Böhm et al.	solid solution	0.75	0.21	3.65
Schlegel et al.	single crystal	0.81	0.18	3.4
Politis et al.	single crystal	0.95	0.13	2.8
Zega et al.	ion plating		0.12	2.8

Den mest kritiska fasen i detta arbete är otvivelaktigt att realisera en process, som ger optimala optiska egenskaper hos nitridskiktet. Sputtring av dielektriska TiO₂-skikt är en intensivt studerad process eftersom detta material sedan lång tid utnyttjas i optiska interferensfilter. Det användes i sådana på grund av sitt höga brytningsindex och sin höga stabilitet (Pulker 1984). Detta innebär emellertid inte att sputtering av TiO₂ är problemfri. Det har redan nämnts att de höga reaktiviteten hos titan orsakar stabilitetsproblem vid deponeringen. TiO_x förekommer vidare i flera olika faser och strukturer, som därför helt eller delvis kan ändra den färdiga filmens egenskaper. De viktigaste kvalitetskriterierna för den färdiga filmen är låg absorption och högt brytningsindex, ≈ 2.35 mitt i det synliga området.

För att optiskt karaktärisera de TiO₂-filmer som sputtrades, och för att säkerställa att deras egenskaper var tillfredsställande bestämdes de optiska konstanterna $n(\lambda)$ och $k(\lambda)$ med den s k envelopmetoden. För en provserie uppmättes transmittans- och reflektansspektra. Från reflektansens interferensvariation kan den optiska tjockleken, dvs produkten av brytningsindex och tjocklek, beräknas i det icke-absorberande våglängdsområdet. I figur 2.18 återgives resultaten, dvs optisk tjocklek nd som funktion av våglängd, för tolv filmer. Den angivna parametern i symbolförklaringen är sputtringstid och man kan observera att den optiska tjockleken i stort sett ökar linjärt med deponeringstiden, vilket ånyo bekräftar deponeringsprocessens stabilitet.

Tjockleken d är oberoende av våglängd, så variationen hos delkurvorna i figuren orsakas av dispersionen, dvs brytningsindex beroende av våglängden. Kurvorna för de sex tjockaste filmerna, som visar interferensvariationer längst ut i det infra-

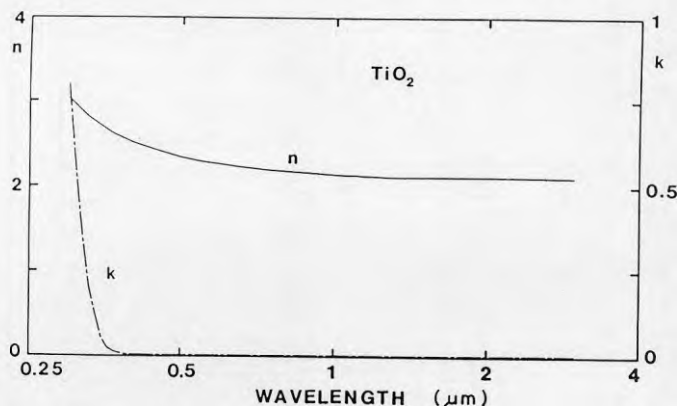
röda området där absorptionen är försumbar, utnyttjades för att beräkna n i detta våglängdsintervall med hjälp av reflektansens interferensmaxima. Vid absorptions



Figur 2.18

Optisk tjocklek vs våglängd för en provserie sputtrade titandioxidfilmer.

tionskanten, $0.3 \mu\text{m}$, beräknades absorptionen α och extinktionen k under hänsynstagande till interferens i filmen och multipelreflexer i glassubstraten. De n - och k -värden som på detta vis beräknats, kontrollerades genom att jämföra multilagerberäkningar (se avsnitt 4.1) med de experimentella T- och R-kurvorna. Efter smärre justeringar erhöles de n - och k -värden som återgives i figur 2.19.



Figur 2.19

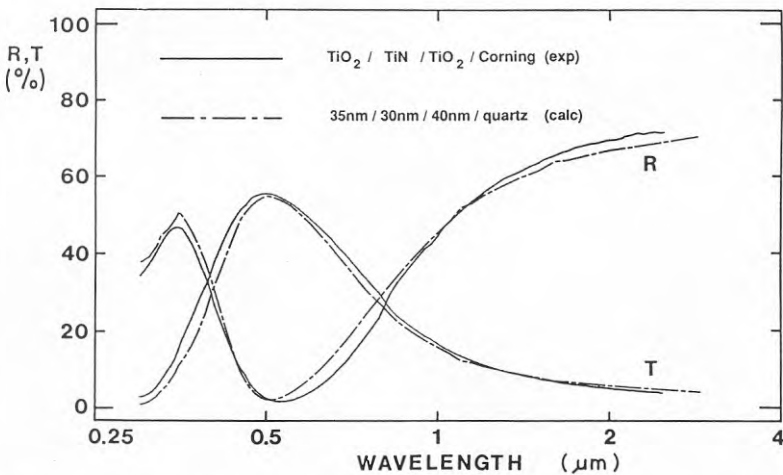
Brytningsindex n och extinktionskoefficienten k vs våglängd för sputtrade TiO_2 -filmer.

De värden som återgivits i figuren ovan, överensstämmer visserligen inte fullständigt med kristallin, fasren anastas, men däremot är överensstämmelsen utomor-

dentlig med värden för PVD-filmer, som nyligen presenterats i ett internationellt mätsamarbete (Bennett et al. 1989). Vår utrustning och process ger följaktligen titandioxidfilmer vars optiska egenskaper är tillfredsställande och i överensstämmelse med småskaligt framställda prover i några välkända laboratorier. En preliminär undersökning gav vid handen att substratvärmning *inte* förbättrade titandioxid filmernas optiska kvalitet.

När på detta vis processerna för framställningen av de båda komponenterna i den slutliga beläggningen hade etablerats var det möjligt att på ett kontrollerat sätt starta preparationen av det avsedda trippellagret. De önskvärda filmtjocklekarna hade erhållits med hjälp av de optiska konstanterna för TiN och TiO₂ samt multilagerberäkningar (avsnitt 4.1). Oxidfilmen mellan substrat och TiN-filmen bör vara 40-50 nm, TiN-filmen 25-35 nm och den yttre oxidfilmen 35-45 nm. De två oxidfilmerna skall vara något olika tjocka på grund av att den första skall vara reflektionsnedsättande mot glas, den andra mot luft. I denna försöksserie utnyttjades inte substratvärmning eftersom oxidfilmerna visat en tendens att försämrats av detta. I konsekvens härmed utnyttjades i beräkningarna de optiska konstanterna för TiN-filmer, som deponerats på rumstemperatursubstrat. Under arbetet med att sputtra dessa LE-beläggningar observerades ett viss beroende av vilken plasmaström, som använts vid deponeringen av TiN-filmen. I synnerhet visade det sig att en högre plasmaström, 8 A istället för mer normala 5-7 A, kraftigt reducerade den önskvärda IR-reflektansen. De bästa egenskaperna observerades för 6 A plasmaström. Oxidfilmerna sputtrades med en plasmaström på 4A.

I figur 2.20 återgives beräknade och uppmätta transmittans- och reflektansspektra för ett sådant trippellager. De experimentella kurvorna avser ett trippellager för vilket nitridfilmen sputtrats med 6 A.



Figur 2.20

Experimentella och beräknade (för angivna filmtjocklekar) T- och R-spektra för ett TiO₂/TiN/TiO₂ trippellager, sputtrade med 6 A plasmaström enl text.

Överensstämmelsen mellan beräknade och experimentella kurvor är som synes utomordentligt god. Detta är inte enbart en akademisk framgång, ty det visar också att processerna är reproducibla och kan styras. Projektet har i och med detta nått till en punkt där det är meningsfullt att ställa frågan huruvida uppnådda prestanda är av intresse för storskaliga tillämpningar. Det nitridbaserade trippellagret i fig 2.20 kombinerar en synligt transmission vars toppvärde ligger strax under 60% med en IR-reflektans kring 80%, dvs en termisk emittansfaktor på 0.2 enl ekv 3. Dessa värden ligger onekligen klart under de prestanda som de bästa silverbaserade LE-beläggningarna redan har, och det är tveksamt om dessa värden är tillräckligt bra för fönsterapplikationer. För att ge ett bättre underlag till denna bedömning har de integrerade optiska parametrar och beräknade färgkoordinater för transmitterat och reflekterat ljus samlats i tabell 2.4. I tabellen ingår även värden för 8A-fallet, vilket givit dåliga resultat från vilka vi i detta fall kan bortse. Det beror sannolikt på att kväveflödet inte optimerats ordentligt och därför har TiN-filmen blivit understökiometrisk. De parametrar som medtagits i tabellen har definierats i tidigare slutrapporter och deras innebörd torde vara uppenbar. Färgkoordinaterna X, Y och Z diskuterades i föregående slutrapport. I största korthet kan sägas att de är ett normaliserat mått på styrkan hos ljusets röda, gröna respektive blå färgton. Summan av de tre värdena är =1 vilket innebär att ofärgat ljus har koordinaterna $X = Y = Z = 0.333$.

För 6A-fallet erhålles 51% transmission av synligt ljus och 20 % termisk emittans. Färgkoordinaterna för transmitterat ljus är mycket nära neutralt - filmerna gör ett ljusgrått intryck när man ser dem i genomfallande ljus. I reflektion, däremot, är ljuset blått, på gränsen till violett, vilket avspeglas i det höga Z(R)-värdet.

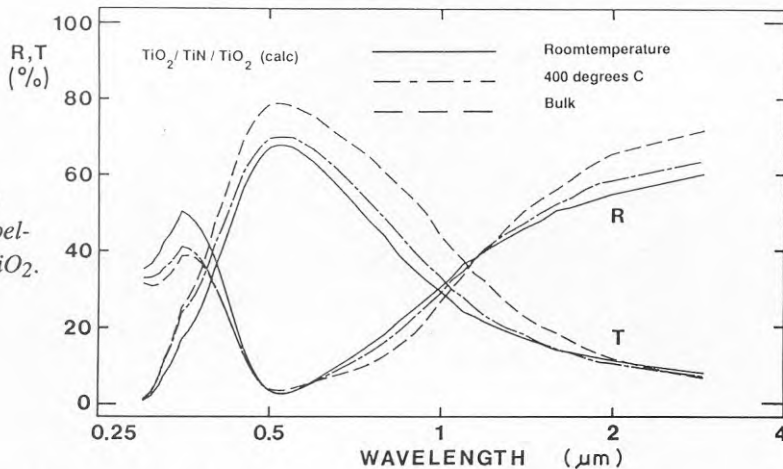
Tabell 2.4. Optiska parametervärden för sputtrade $TiO_2/TiN/TiO_2$ trippellager vid angiven plasmaström

	4 A	6 A	8 A
T_{sol}	0.32	0.31	0.33
T_{vis}	0.53	0.51	0.43
R_{sol}	0.25	0.27	0.25
R_{vis}	0.03	0.02	0.13
A_{sol}	0.43	0.42	0.42
R_{IR}	0.75	0.80	0.47
X(T)	0.33	0.33	0.30
Y(T)	0.35	0.34	0.31
Z(T)	0.32	0.33	0.39
X(R)	0.32	0.26	0.48
Y(R)	0.19	0.14	0.42
Z(R)	0.49	0.60	0.10

Färgegenskaperna är goda och de kan till yttermera visso kontrolleras med hjälp oxidskiktets tjocklek eller med en viss inblandning av kol i TiN-filmen (T. Karlsson 1984), om än till priset av en viss emittansökning.

För att ge en uppfattning om den förbättring av prestanda som är möjlig, återges i figur 2.21 beräknade spektra för trippellagret med olika uppsättningar optiska konstanter för TiN-filmen med tjockleken 20 nm. De olika värden som utnyttjats representerar:

- 1) De nuvarande på övermt substrat.
- 2) De uppmätta för TiN, deponerat på varmt substrat.
 Detta torde ligga inom räckhåll med ytterligare utvecklingsarbete av process kontrollen
- 3) De som uppmäts för ogenomskinliga CVD-deponerade filmer med optiska egenskaper nära det enkristallina materialet ("bulk").
 Att uppnå detta i en LE-beläggning torde kräva en tänkbar, men långt ifrån realiserad förbättring av deponeringsprocessen för TiN,



Figur 2.21
 Beräknade T- och
 R-spektra för trippel-
 lagret TiO₂/TiN/TiO₂.

Spektra i figuren visar att det finns potential för att öka framför allt transmissionen av synligt ljus. Det grundläggande problemet är emellertid svårigheten att få ner emittansen under 20%, vilket är önskvärt för LE-beläggningar till fönster. Detta skulle kräva en tunn TiN-film med minst lika goda metalliska egenskaper som CVD-filmerna, och det är tveksamt om detta är möjligt. Däremot tyder värdena i tabellen på, att dessa trippellager skulle ha goda egenskaper såsom solskyddsbeläggningar. Detta syns enklast genom att man betraktar kvoten mellan transmissionsvärdena för synligt ljus och solstrålning: 0.51/0.31, dvs drygt 1.6 i detta fall. Innebörden av detta är, att en beläggning av detta slag släpper in önskat synligt ljus men minskar soluppvärmningen av rummet. Globalt är denna typ av solkontrollfilmer av betydligt större intresse än LE-beläggningar och de kan vara av intresse på fordonsrutor. Det är vidare viktigt att erinra om den viktigast fördelen med nitridbaserade trippellager: den bättre stabilitet, som kan förväntas med dessa föreningar i jämförelse med de ädelmetallbaserade, vars optiska egenskaper ofrånkomligen kommer att vara överlägsna. Nya resultat i detta avseende presenteras i nästa kapitel.

3. MÄTTEKNISK UTVECKLING

Inom samtliga fall när solenergi skall nyttiggöras tekniskt gäller att den infallande solstrålningen först måste transmittas, reflekteras eller absorberas av en eller flera ytor. Inom forskning och utveckling av solenergi är det därför av största vikt att optiskt karaktärisera dessa ytor, dvs att experimentellt bestämma transmittans och/eller reflektans inom hela det soloptiska området (0.3 - 2.5 μm). För optiskt plana (perfekt speglade) ytor och vinkelrätt infall innebär detta inga stora problem. Det finns på marknaden ett antal spektrofotometrar, som klarar detta. En viss reservation är dock på sin plats vad gäller reflektansmätningar, då dessa inte kan ske vid exakt vinkelrätt infall. En annan svårighet är att exakt definiera 0-nivå och 100%-nivå. För icke perfekta ytor (skrovliga, vågiga, krökta) inträffar det att reflekterad och transmitterad strålning helt eller delvis sprids och därför ej når detektorn i en standardutrustad spektrofotometer. Den uppmätta signalen blir för låg, och representerar enbart den spekulära komponenten. Ett exempel på detta är tennoxidbelagda fönsterglas, vars ytskikt tenderar att sprida en liten del av det infallande ljuset. Det var en av huvudpunkterna i denna ansökan att studera denna ljusspridning.

För att detektera den spridda komponenten krävs en sk integrerande sfär. Sådana finns som tillsatser till de flesta spektrofotometrar, och kan användas både för reflektans- och transmittansmätningar. En noggrann mätning med en sådan sfär kräver att den reflekterade eller transmitterade strålningen kan separeras i sin spekulära och diffusa komponent. De detektorsignaler dessa komponenter ger upphov till måste sedan analyseras på olika sätt för att korrekta reflektans och transmittansvärden skall erhållas. Anledningen till detta är att detektorsignalen inte bara beror av mängden reflekterad eller transmitterad strålning, utan även på dess vinkelfördelning. Teorin för detta är sedan länge väl utvecklad (Jacques och Kuppenheim, 1955), men ekvationerna är så komplicerade att det i praktiken inte är möjligt att utnyttja dessa. Istället för en formellt korrekt hantering av detektorsignalen är det vanligt att helt enkelt ta kvoten mellan provsignal och referenssignal som provets reflektans eller transmittans. I bästa fall görs en uppdelning i en spekulär och en diffus komponent. Detta förenklade förfarande kan i vissa fall leda till mycket stora mätfel (flera procent, ibland upp till tiotal procent).

I solenergisanvändning är det mycket vanligt med ytor som mer eller mindre sprider strålningen, och det är därför av stor vikt att på ett korrekt sätt kunna behandla mätdata från dessa ytor. Det bör också påpekas att tennoxid inte är den enda oxid, som används som transparent värmespegel. Indiumoxid, zinkoxid och kadmiumstannat förekommer ofta i litteraturen, och samtliga dessa kan uppvisa spridningseffekter.

3.1 Optiska mätningar med en integrerande sfär

I litteraturen om integrerande sfärer har det tidigare inte varit möjligt att finna någon modell, som på ett praktiskt användbart sätt förenklar de mycket komplicerade exakta ekvationer som ger provets reflektans- eller transmittansvärde som funktion av detektorsignalerna. Det var för att bidra till lösning på detta problem, som rapporterna XI, XII och XIII författades. I det följande ges en sammanfattning av huvuddragen i dessa rapporter

3.1.1 Definition av spekulär och diffus signal

Som tidigare nämnts kan den totalt reflekterade eller transmitterade strålningen delas upp i en spekulär och en diffus del. Med tanke på hur detektorsignalen uppkommer i en integrerande sfär är det gynnsamt att gå ytterligare ett steg och dela upp den diffusa signalen i två (reflektansmätning) eller tre (transmittansmätning) komponenter i enlighet med figur 3.1.

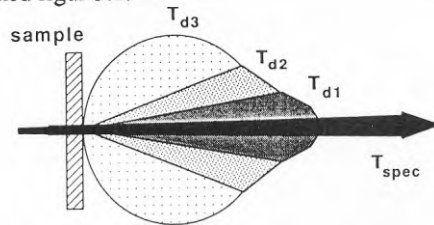
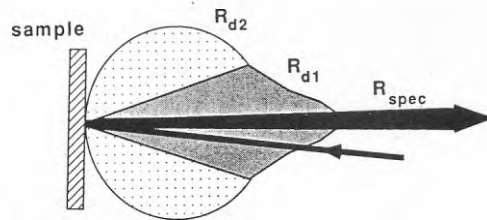


Fig 3.1

Schematisk representation av vinkelfördelningen hos reflekterad och transmitterad strålning.



Principen för en integrerande sfär är att all strålning som reflekterats eller transmitterats av provet skall spridas homogent i hela sfären innan den tillåts nå detektorn. Sfären är därför klädd invändigt med ett diffust högreflekterande material, vanligen baserat på BaSO_4 -pulver. Den strålning, som inte sprids homogent av provet, sprids därmed då den träffar sfärväggen första gången. I fig. 3.1 gäller då att komponenterna R_{d2} och T_{d3} kan sägas vara homogent spridda in i sfären på ungefär samma sätt som från BaSO_4 väggen. Komponenterna R_{d1} och $(T_{d1}+T_{d2})$ sprids däremot i en liten vinkel nära den spekulära riktningen och blir inte homogent diffusa förrän de reflekterats av BaSO_4 väggen. Detsamma gäller de spekulära komponenterna T_{spec} och R_{spec} , som sprids in i sfären av en liten BaSO_4 -belagd platta. Denna kan tas bort så att den spekulära komponenten försvinner ut ur sfären. Detektorsignalen ges då endast av den diffusa komponenten. Detta illustreras även i fig. 3.2 - 3.4.

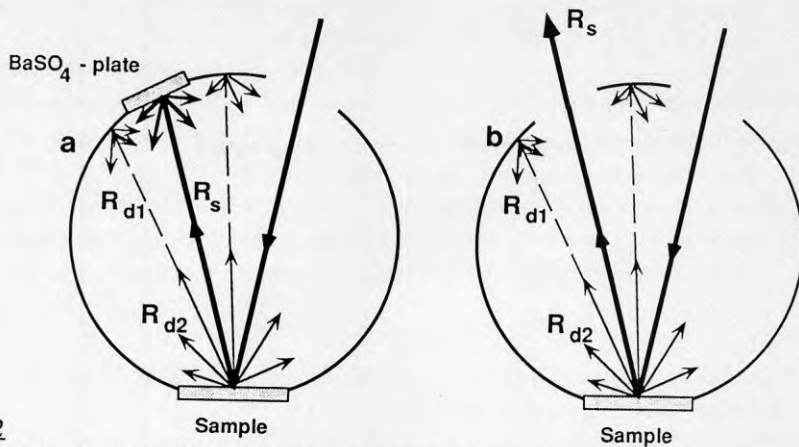


fig. 3.2

Integrerande sfär för reflektansmätning a) total reflektans b) diffus reflektans

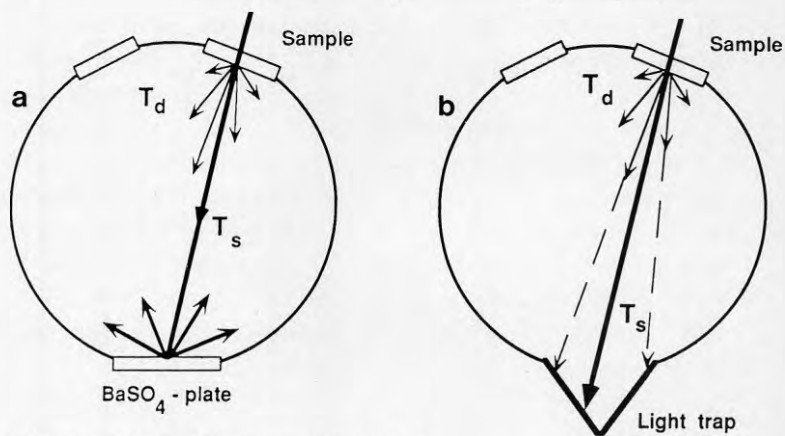


fig. 3.3

Integrerande sfär i $BaSO_4$ mod för transmittansmätning a) total transmittans b) diffus transmittans

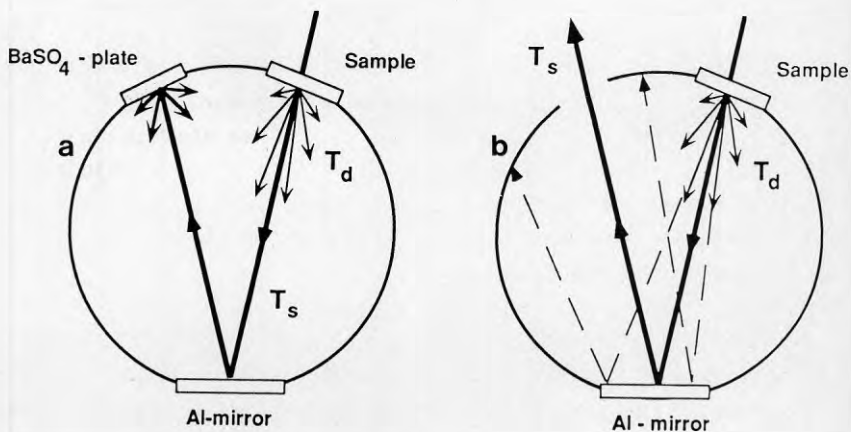


fig. 3.4

Integrerande sfär i Al-mod för transmittansmätning a) total transmittans b) diffus transmittans

Figurerna 3.3 och 3.4 illustrerar två olika metoder att separera de diffusa och spekulära komponenterna vid transmissionsmätningar. Dessa två metoder benämns i fortsättningen BaSO₄-mod respektive Al-mod. Figurerna visar även hur komponenterna T_{d1} och T_{d2} är definierade. I fig. 3.3 består den diffusa komponenten av $T_{d2} + T_{d3}$ och den spekulära definieras av $T_{spec} + T_{d1}$. I fig. 3.4, däremot, består den diffusa signalen av $T_{d1} + T_{d2} + T_{d3}$ och den spekulära av T_{spec} . Detta illustrerar det faktum att uppdelningen i en spekulär del och en diffus del alltid är instrumentberoende. Den totala transmittansen, däremot, beror endast på provets egenskaper.

En annan svårighet vid mätningar med en integrerande sfär är att den spridda strålningen från ett prov kan ha stark azimutal anisotropi. I fig 3.1 skulle detta medföra att om provet roteras 90° kring den optiska axeln förändras spridningsbilden. En valsad plåt, t ex, sprider kraftigt vinkelrätt mot valsriktningen och endast obetydligt längs densamma. I fig. 3.5 visas hur viktigt det är i ett sådant fall är att placera provet på ett riktigt sätt på sfärens prov-öppning. Det reflekterade ljusknippet belyser sfärens motstående sida ungefär som ett smalt band med en spekulär fläck motsvarande den mörka cirkeln i mitten. De två rektanglarna motsvarar sfärens ingångsöppningar för provstrålen respektive referensstrålen. I fig. 3.5 a) framgår att en avsevärd del av det spridda ljuset försvinner ut genom dessa öppningar medan i b), där provet vridits ca 80°, all spridd strålning blir kvar i sfären. Geometrin är i detta fall specifik för vårt instrument, Beckman 5240 med dess integrerande sfär, men liknande effekter förekommer i de flesta integrerande sfärer. En mer detaljerad beskrivning av denna och liknande effekter ges i arbete XI.

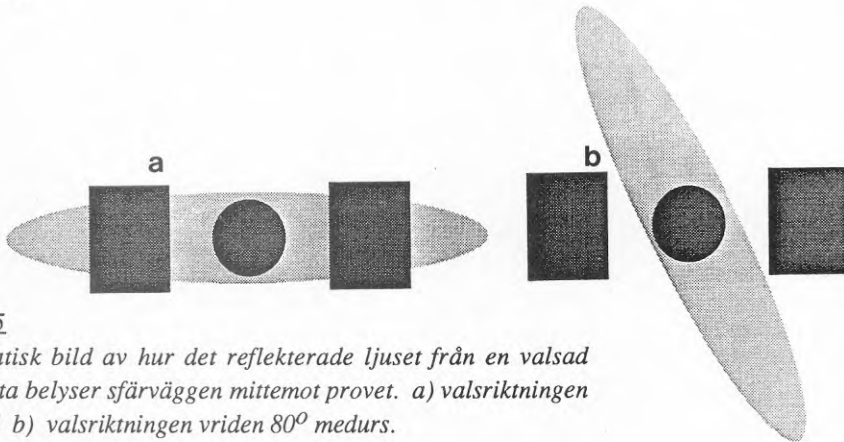


Fig. 3.5

Schematisk bild av hur det reflekterade ljuset från en valsad metallytta belyser sfärväggen mitt emot provet. a) valsriktningen vertikal b) valsriktningen vriden 80° medurs.

3.1.2 Reflektansmätningar

Den uppställda modellen för hur diffus och spekulär reflektans beräknas från de uppmätta detektorsignalerna beskrivs i detalj i arbete XII. Modellen bygger på ett antagande om hur den diffusa komponenten skall delas upp i sina två delkomponenter R_{d1} och R_{d2}

$$R_{d1} = (1-B)R_d ; R_{d2} = BR_d ; R_d = R_{d1} + R_{d2} \quad (5)$$

Faktorn B anger med andra ord hur stor andel av den diffusa spridningen som sprids fullständigt homogent direkt från provet. För att kunna ange ett exakt värde på faktorn B, krävs egentligen att provets vinkelberoende spridning är fullständig känd, men i många fall kan en rimlig uppskattning ge ett resultat, som är betydligt bättre än om svårigheten ignoreras. Modellen förutsätter att tre mätningar utföres. En första mätning med en BaSO₄ platta i provpositionen, en andra mätning med provet i denna position och, till sist, en provmätning med den spekulära luckan öppen. De tre registrerade signalerna blir S₁, S₂ resp. S₃. Ur dessa mätningar kan sedan den spekulära (R_s) och diffusa (R_d) reflektansen beräknas enligt:

$$R_s = F(S_2 - S_3) / S_1 \quad (6)$$

$$R_d = FR_B S_3 / (F_B + (1-B)R_B) S_1 \quad (7)$$

R_B är reflektansen hos referensplattan av BaSO₄ och F andelen av denna komponent som stannar i sfären (1-F läcker ut genom ingångsportarna). För Beckmansfären gäller att F = 0.98. Den totala reflektansen är definitionsmässigt alltid summan av R_s och R_d.

I Fig. 3.6 visas hur det framräknade reflektansvärdet för en aluminiumyta kan variera beroende av vilket värde som ansätts på parametern B. Vi ser att speciellt för långa och korta våglängder kan felet bli avsevärt. Ett lämpligt värde på B är här B=0.4. I fig. 3.7 visas hur reflektans och därmed alfa-värde kan variera för en absorbatoryta beroende av provorientering och värde på parametern B.

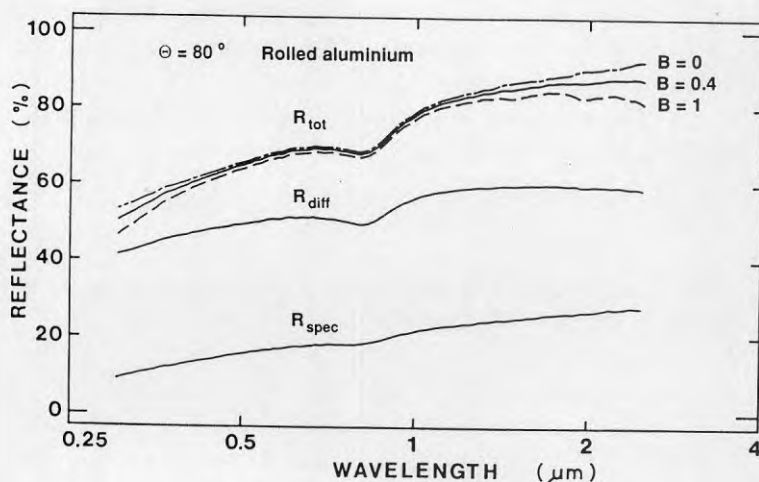


fig. 3.6

Totala, spekulära och diffusa reflektansspektra för en valsad aluminiumyta för olika värden på parametern B.

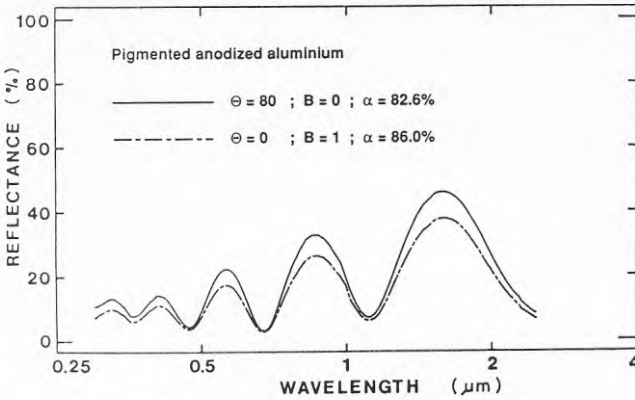


fig. 3.7

Totala reflektansspektra för en absorberingsyta. Provororientering och värden på parametern B angivet i figur.

Ett felaktigt, men mycket vanligt, sätt att beräkna R_s och R_d är att sätta $R_s = (S_2 - S_3) / S_1$ och $R_d = S_3 / S_1$, vilket är ekvivalent med att sätta $F=1$ och $B=0$ i ekv 6 och 7 ovan.

3.1.3 Transmittansmätningar

Principen för tolkning av signalerna vid transmittansmätningar, som är av stort intresse i fönstersammanhang, är densamma som för reflektansmätning, och en detaljerad beskrivning återfinns i arbete XIII. Den diffusa komponenten delas upp i delkomponenter, som ger upphov till olika detektorsignaler beroende på vinkelfördelningen hos det spridda ljuset. En noggrann mätning kräver att provet mäts upp i båda de moder som illustrerades i fig. 3.3 och 3.4. Detta gör det möjligt att experimentellt bestämma komponenten T_{d1} och därmed få en god uppfattning om vinkelfördelningen hos det spridda ljuset. Mätning i $BaSO_4$ -mod (fig.3.3) innebär att den diffusa komponenten består av $T_{d2}+T_{d3}$ eftersom både T_{spec} och T_{d1} försvinner in i den svarta konen:

$$T_{db} = T_{d2} + T_{d3} \quad ; \quad T_{d2} = (1-B)T_{db} \quad ; \quad T_{d3} = BT_{db} \quad (8)$$

I aluminium mod (fig. 3.4) ersätts $BaSO_4$ plattan med en Al-spegel och då består den diffusa signalen av bidragen från $T_{d1}+T_{d2}+T_{d3}$:

$$T_d = T_{d1} + T_{d2} + T_{d3} = (B_1 + B_2 + B_3)T_d \quad (9)$$

där $B_1+B_2+B_3=1$. Notera att den diffusa komponenten T_{db} inte är densamma som T_d . Motsvarande spekulära komponenter blir därmed också olika eftersom T_{tot} skall vara lika i de två fallen. På samma sätt som vid mätning av reflektans skall tre mätningar utföras i de två fallen. Först en referensmätning utan prov och sedan två mätningar med prov, en för den totala signalen och en för den diffusa.

Detektorsignalerna blir i de tre fallen S_1 , S_2 resp S_3 . Även här kan den spekulära och diffusa komponenten uttryckas som funktion av de avlästa detektorsignalerna och parametrarna B . Vi får för $BaSO_4$ -mod

$$T_{sb} = (S_2 - S_3) / S_1 \quad (10)$$

$$T_{db} = \frac{S_3}{S_1(1-B + B/F_B R_B)} \quad (11)$$

och för Al-mod

$$T_s = (S_2 - S_3) / S_1 \quad (12)$$

$$T_d = \frac{S_3}{S_1(B_1 F_M + B_2 F_B / R_M + B_3 / R_M R_B)} \quad (13)$$

I både $BaSO_4$ -mod och Al-mod ges den totala transmittansen av $T_{tot} = T_s + T_d$. R_M och R_B är reflektansen hos Al-spegeln resp $BaSO_4$ beläggningen. F_B och F_M anger hur stor andel av spridd strålning som inte försvinner ut genom någon öppning, och båda är i allmänhet nära 1. Vi ser att för diffusa prover, dvs prover med höga värden på S_3 , kan felen bli avsevärda beroende på hur signalerna tolkas.

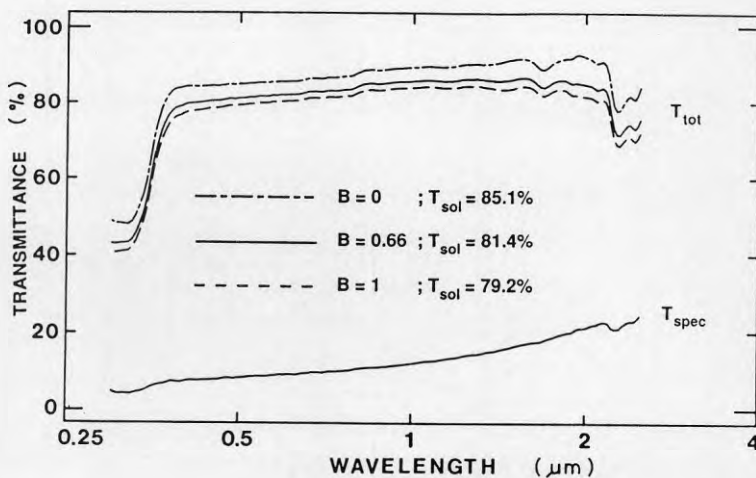


fig. 3.8

Totala och spekulära transmittansspektra för en diffust transmitterande plastfilm för olika värden på parametern B .

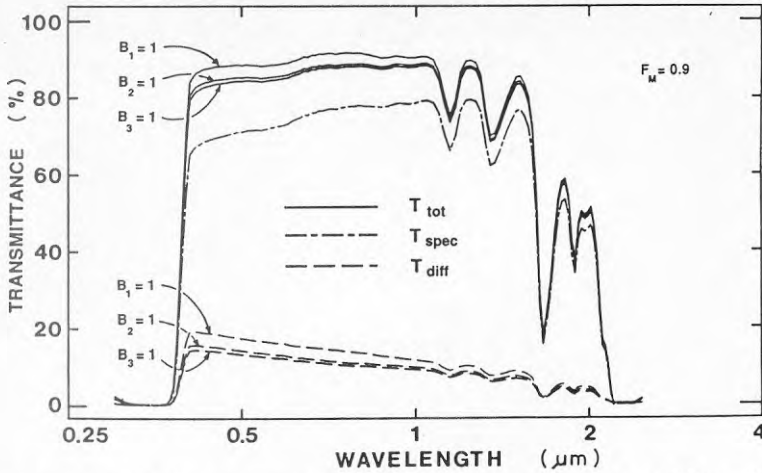


fig. 3.9

Totala, spekulära och diffusa transmittansspektra för en plastruta med låg diffus spridning beräknat för extrema värden på parametrarna B_1 , B_2 och B_3 enligt figur (obs! $B_1+B_2+B_3=1$, dvs $B_1=1 \Rightarrow B_2=B_3=0$).

I fig. 3.8 visas transmittansspektra för en diffus plastfilm för olika värden på parametern B (BaSO_4 -mod) samt hur det integrerade värdet T_{sol} påverkas. Ett felaktigt val av parametervärdet B ger här helt oacceptabla fel. I fig. 3.9 visas en liknande situation i Al-mod, men i detta fall för ett prov där den diffusa komponenten är liten i förhållande till den spekulära. Även här kan felet bli stort för ett felaktigt val av parameteruppsättningen B_1 , B_2 och B_3 . Samma prov uppmätt i både Al-mod och BaSO_4 -mod visas i fig. 3.10 med parameteruppsättning enligt markering i figuren. Det kan noteras att parametern B beror av B_2 och B_3 enligt $B = B_3 / (B_2 + B_3)$.

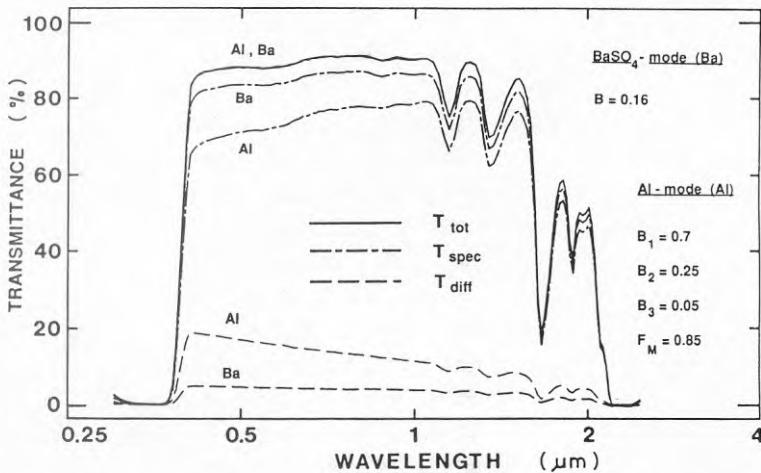


fig. 3.10

Totala, spekulära och diffusa transmittansspektra för en svagt diffus plastruta. Parametervärden enligt figuren.

Vi ser i figuren att den totala transmittansen är lika i de två fallen, vilket också är vad vi förväntar oss. Däremot skiljer sig de spekulära och diffusa komponenterna rejält. Det framgår av fig. 3.1 att Al-moden bör ge bättre värden på de två komponenterna än BaSO₄-mod.

3.2 Vinkelupplösta spridningsmätningar

Vi har i det föregående avsnittet nämnt möjligheten att bestämma B-faktorerna genom att mäta vinkelupplöst. Inom ramen för ett annat projekt har sådan utrustning införskaffats, och fungerar nu tillfredsställande. En del intrimning och komplettering av ljuskälla, detektor och monokromator återstår fortfarande. Detta instrument är ett värdefullt komplement till den integrerande sfären och är i första hand tänkt att ge information om den studerade provytans skrovlighetsparametrar. I solenergिसammanhang kan värdefull information om reflekterad eller transmitterad strålningens vinkelfördelning erhållas. I fig. 3.11 visas en schematisk skiss över utrustningen.

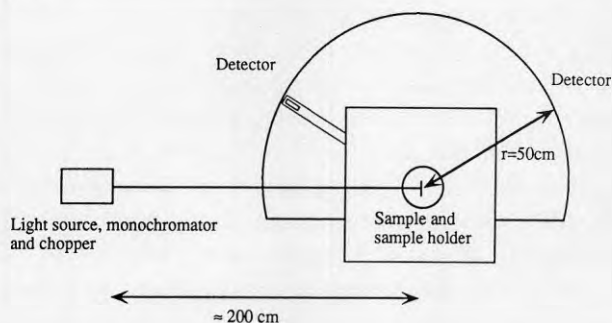


fig 3.11 Schematisk bild av utrustning för mätning av vinkelupplöst reflektans och transmittans.

3.3 Mätningar vid snett infall

Spridningsmätningar med den integrerande sfären görs vid nära normalt infall. Någon möjlighet att ändra infallsvinkeln finns ej med befintlig utrustning. För spekulära mätningar finns dock sådana tillsatser för både reflektans (Beckman) och transmittans (egen konstruktion), som passar till spektrofotometern. Vid mätning av transmittans vid snett infall sker en parallellförskjutning av provstrålen, vilket leder till att ljusfläcken förflyttas över detektorns area. Detta kan undvikas om ytterligare ett prov (eller ett obelagt substrat) införs i provstrålen på så sätt att strålen parallellförskjuts tillbaka till sin ursprungliga position. Detta sker med den tillsats vi har konstruerat, vars konstruktion framgår av fig. 3.12. En polarisator är nödvändig för att separera infallande ljus i s- och p-polariserat ljus. En brist med denna konstruktion är att multipelreflexer mellan de två glasytorna i

substraten fortfarande parallellförskjuts och att multipelreflexer mellan de två glasen ej kan uppstå på det sätt som sker när de två glasen är parallella.

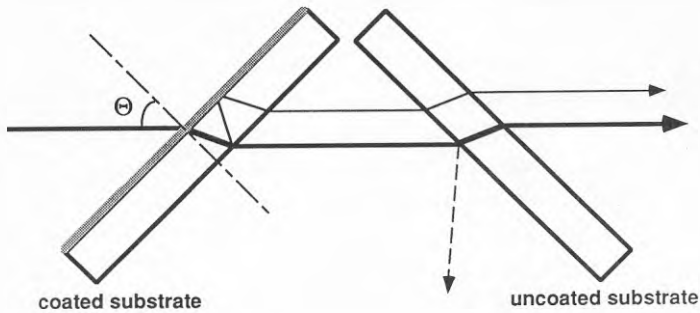


fig. 3.12 Tillsats för mätning av vinkelberoende transmittans.

Beträffande fönster och olika typer av fönsterbeläggningar har hittills transmissionsdata angetts för normalt infall, både inom forskning och i fönstertillverkarnas datablad. Med tanke på att solstrålningen mycket sällan infaller normalt mot en vertikal yta är detta egentligen olyckligt. Betydligt mer realistiskt vore att ange transmissionsdata vid $50\text{-}60^\circ$ infallsvinkel. Årsmedelvärden för transmission av solstrålning genom olika fönsterkonstruktioner blir då mera realistiska, vilket i sin tur leder till att beräkningar av energiförbrukning och energikostnader blir pålitligare. Detta faktum har även uppmärksammats internationellt i takt med att olika fönsterbeläggningar blivit allt vanligare och behovet av att korrekt karaktärisera dessa blivit större. Det finns även ett stort intresse inom bilindustrin att karaktärisera glas vid snett infall då belagda glas nu börjat användas i vindrutor, samtidigt som dessa tenderar att luta alltmer för att minska luftmotståndet. Tillsammans med det faktum att ett noggrant instrument för mätning av transmission vid snett infall inte finns kommersiellt ledde till att ett antal forskare med olika bakgrund och från olika europeiska länder kallades till ett möte i Bryssel för att diskutera behovet av ett sådant instrument. Till grund för mötet fanns ett förslag från en forskargrupp i Italien om hur ett sådant instrument skulle kunna konstrueras (Polato, 1990). Utfallet av mötet blev positivt i den meningen att CEC (Commission of the European Communities) beslöt att fortsätta förundersökningen och bland annat genomföra ett sk round robin test av ett antal prover för att utröna hur några olika laboratorier med sin nuvarande utrustning klarar att mäta vid snett infall. Resultatet av detta round robin test skall ligga till grund för den fortsatta planeringen av ett absolut instrument med hög noggrannhet, som i princip skall vara tillgängligt för alla inom den europeiska gemenskapen (Sverige ingår som fullvärdig medlem inom forskning och teknisk utveckling). Den ene av författarna till denna rapport (Arne Roos) deltog i mötet i Bryssel och är även utsedd att delta i det skisserade round robin testet. Huvudansvaret för detta test har Dr. M. Hutchins vid Oxford Polytechnics i England.

3.4 Åldringstester

Liksom i den föregående slutrapporten (Ribbing 1986) har de åldringsförsök, som utförts bestått av accelererad åldring. Denna typ av åldring innebär att proven i laboratoriet utsätts för betydligt hårdare umbäranden än vad de kan förväntas behöva utstå i verkligheten. Värdet av denna typ av test kan alltid diskuteras, och det är ofta svårt att utifrån kunskapen om hur snabbt ett prov förstörs under ett accelererat åldringstest kunna uppskatta en förväntad livslängd under normala förhållanden. Den stora fördelen med denna testmetod är att olika prover kan jämföras med varandra inom en rimlig tid, och att den kan ge kunskap om vilka nedbrytningsmekanismer, som kan förekomma. Dessutom är det naturligtvis så, att om ett prov tål att utsättas för dessa tester utan att dess egenskaper påverkas, så är det gynnsamt för den normala livslängden.

Resultaten av tidigare stabilitetstester visar att fönsterbeläggningar kan delas in i två grupper, och det visar sig att denna indelning blir densamma som indelningen i de två grundtyper som beskrevs i kapitel 1. De beläggningar som är baserade på tunna metallfilmer är inte tillräckligt motståndskraftiga mot bl a kondens utan måste förseglas i isolerrutor. Enligt de tester vi själva har gjort, och enligt andra tester vi känner till, torde beläggningen hålla så länge förseglingen håller. Det finns dock ett förbehåll, och det är att enligt våra tidigare resultat är det möjligt att IR reflektansen minskar vid åldring utan att någon synlig förändring samtidigt sker. Tennoxidbaserade beläggningar, å andra sidan, är både kemiskt och mekaniskt så stabila att de kan användas i traditionella kopplade fönsterbågar. I varje fall gäller detta en tjockare (0.5 - 1.0 μm) film. Det finns dock inget enligt vår erfarenhet, som tyder på att inte även de tunnare (0.1 - 0.2 μm) skulle hålla för detta.

En huvudfråga inom detta projekt är huruvida titannitridbaserade multilager skall räknas till den första eller andra gruppen. En väsentlig del av detta projekt har varit att tillverka sådana multilager, och det är endast under den allra senaste delen av projekttiden, som vi kunnat framställa dessa av god optisk kvalitet. Tiden har därför inte medgett en lika omfattande test av titannitridskikten, som av de silver och kopparbaserade filmerna som slutfördes inför den föregående slutrapporten. Ett långtidstest där proverna placerats mellan glasen i en vanlig fönsterbåge pågår i skrivande stund. Fönsterbågen är placerad utomhus på institutionens tak och utsätts för vådrets växlingar. Provglasen är därvid skyddade från direkt regn, men utsätts för varierande luftfuktighet och temperaturväxlingar. De prov som testats är LE-beläggningar baserade på koppar och silver från Pilkington, en guldbaserad solskyddsfilm från Flachglas samt trippelskikt med TiO_2 / TiN / TiO_2 . Testet är ännu inte avslutat, men några resultat har redan visat sig. Redan efter några veckor började de tunna silver och kopparbaserade proverna uppvisa tydliga fläckar. Detta innebär att proverna rent visuellt har degraderat, medan de spektrala transmittans och reflektanskurvorna endast har förändrats obetydligt. Fig. 3.13 visar

ett foto av dessa prover tagna mot en mörk bakgrund så att fläckarna skall framträda tydligt. De titannitridbaserade trippelskikten har ännu inte påverkats av detta test, vilket också är fallet med den guldbaserade solskyddsfilmen. Detta är dock en relativt mild åldring, som kan komma att pågå i flera månader, kanske upp till ett år, innan några slutliga resultat kan erhållas.

Ett betydligt snabbare, och experimentellt enkelt sätt att åldra proverna, är att värma dessa i en vanlig ugn. Temperaturen kan då väljas på ett sådant sätt att förändringar visar sig redan efter några timmar. Detta innebär för de prover vi testat ca 325°C. En så hög temperatur uppkommer naturligtvis aldrig i ett fönster, men det är ändå av stort värde att kunna jämföra de olika beläggningarna även vid

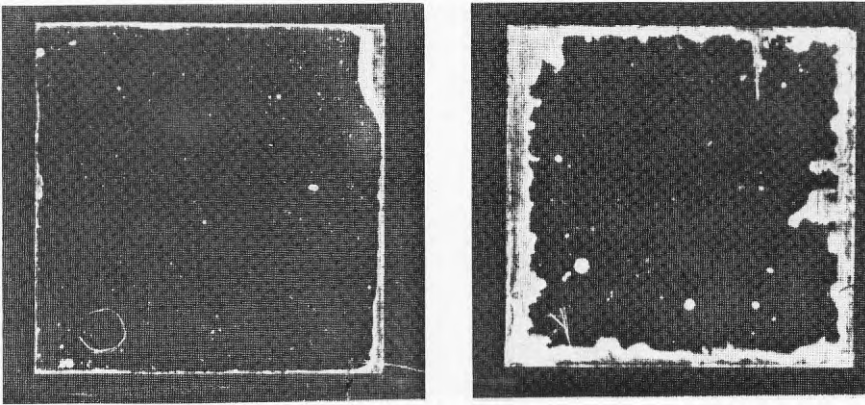


fig. 3.13

*Fotografi av koppar och silverbaserad beläggning åldrad utomhus i 2 månader.
(Denna återgivning i tryck ger dock endast en indikation.)*

denna temperatur. Det visar sig nämligen att det föreligger klara skillnader mellan de olika provernas värmebeständighet. Även den kemiska stabiliteten har testats på ett enkelt sätt genom att en vätskedroppe av en syra och en bas placerades på ytan och fick verka under 90 minuter. Detta test är betydligt hårdare än de mer traditionella kondensationstesterna då en lösning värms och ångan får kondensera på provytan. Dessutom användes i detta fall en stark syra (10% H_2SO_4) och bas (0.1M NaOH). Alla prover stod emot basen utan märkbar inverkan. Däremot blev det stora skillnader mellan proverna vid syratestet. Samma beläggningar som åldras utomhus har även snabbåldrats på dessa sätt.

Resultaten framgår av figurerna 3.14-17, där reflektans och transmittansspektra visas för de olika proverna. Fig. 3.14 och 3.15 visar den silverbaserade resp kopparbaserade filmen före och efter värmebehandling och syratest, fig. 3.16 och 3.17 solskyddsfilmen resp TiN-trippelskiktet före och efter värmebehandling. Sol-skyddsfilmens spektra efter syratestet har inte medtagits på grund av att filmen helt enkelt försvann medan TiN-filmens spektra uteslutits då de var helt oförändrade. Detta visar att det TiN-baserade trippelskiktet är klart bättre än de övriga vad gäller

motståndskraft mot sur miljö. Av fig. 3.17 framgår även att TiN-skiktet är bättre än de övriga beträffande värmebeständighet. Det är också intressant att notera att silverbaserade multilager tål värme bättre än kopparbaserade, medan det omvända gäller för syratålighet. Detta framgick även av resultaten i den föregående slutrapporten (Ribbing 1986).

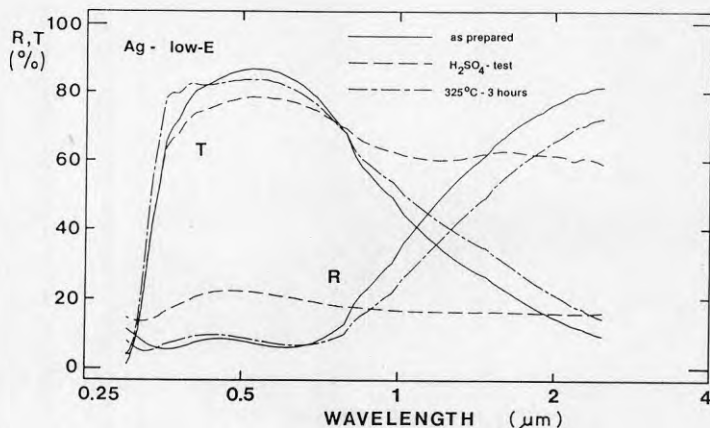


fig. 3.14

Reflektans och transmittansspektra för ett silverbaserat multilager före och efter accelererad åldring

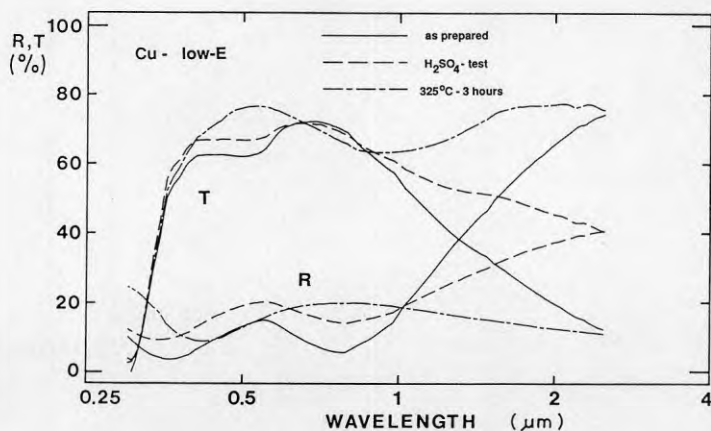


fig. 3.15

Reflektans och transmittansspektra för ett kopparbaserat multilager före och efter accelererad åldring

Den goda beständigheten mot sur miljö och höga temperaturer hos det TiN-baserade trippelskiktet är mycket lovande. Det visar att denna typ av beläggning inte behöver behandlas med samma försiktighet som de ädelmetallbaserade. Det är dock ännu för tidigt att avgöra om de kan användas i kopplade fönsterkonstruk-

tioner, men med tanke på att TiN också är betydligt hårdare än ädelmetallerna bör det vara möjligt. Ytterligare test av hållfastheten måste dock ske och framför allt bör den mekaniska hållfastheten undersökas.

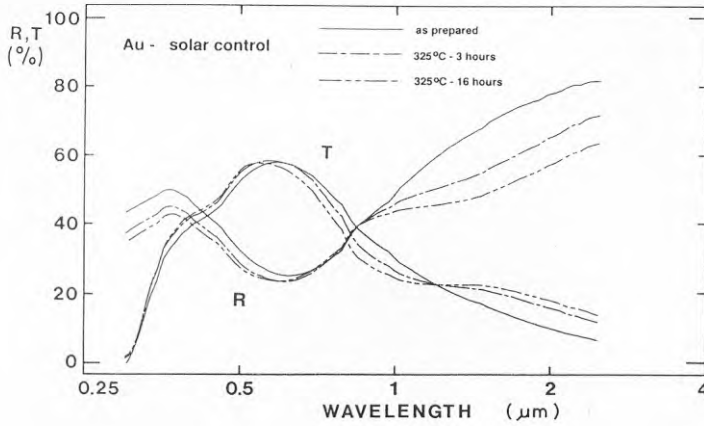


fig. 3.16

Reflektans och transmittansspektra för ett guldbaserat multilager före och efter accelererad åldring

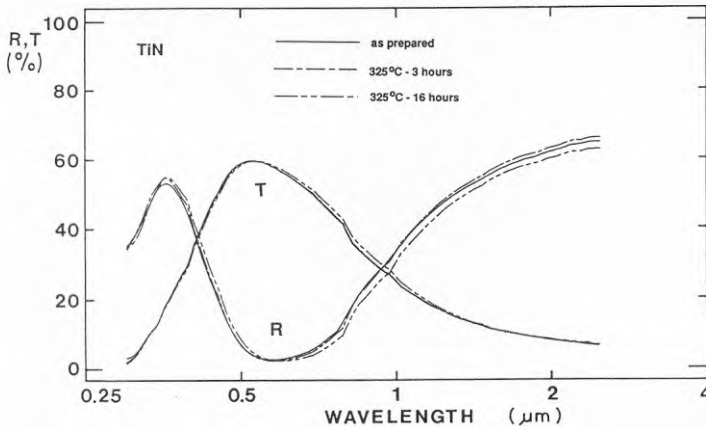


fig. 3.17

Reflektans och transmittansspektra för ett titannitridbaserat multilager före och efter accelererad åldring

4. MODELLBERÄKNINGAR

En central del i det pågående projektet är att utföra modellberäkningar av olika slag och jämföra dessa med experimentella resultat. I första hand avser dessa beräkningar de optiska egenskaperna hos tunna filmer på ett substrat. Detta ger dels värdefull information om egenskaperna hos de filmer som tillverkats, dels en möjlighet att planera vilka material och filmtjocklekar som är av intresse.

4.1 Multilagerberäkningar

En väsentlig andel av all forskningsverksamhet inom materialoptikgruppen utgörs av beräkningar av transmittans och reflektans för en tunn beläggning på ett substrat utgående från de ingående materialens optiska parametrar. Beräkningarna bygger på de sedan länge etablerade Fresnelekvationerna, som beskrivs i ett antal läroböcker om optiska egenskaper (Heavens, Knittl). Formalismen har genom åren utvecklats, och den sk matrisformalismen (McLeod) innebär ett effektivt sätt att beräkna reflektans och transmittans för ett godtyckligt antal filmer på ett substrat. Varje film karakteriseras av sin karakteristiska matris, som beror av materialets brytningsindex och filmtjockleken. De optiska egenskaperna hos en stack av filmer ges sedan av att de ingående filmernas karakteristiska matriser multipliceras. En stor fördel är att absorberande material hanteras på ett korrekt sätt genom att brytningsindex tillåts vara komplext ($N=n+ik$, där n och k ofta kallas materialets optiska konstanter, trots att de är våglängdsberoende). Detta är en stor fördel vid beräkningar av olika fönsterbeläggningar, där såväl själva glaset som de olika oxiderna i beläggningen är svagt absorberande. Dessutom erhålles en korrekt behandling av interferenseffekter och fasskift även för den ingående metallfilmen, som är starkt absorberande, särskilt vid långa våglängder. Det är nödvändigt att ta hänsyn till att brytningsindex är en komplex storhet för att beräkna optiska spektra för system där metallfilmer ingår.

Det datorprogram, som utvecklats vid avdelningen, utnyttjar den komplexa matrisformalismen och beräknar reflektans, transmittans och absorptans för upp till 5 filmer på ett substrat. En fördel jämfört med de flesta kommersiella program är att även substratet kan vara absorberande och att multipelreflexer inom substratet ingår på ett korrekt sätt i slutresultatet. Alla beräkningar kan göras för en godtycklig infallsvinkel mellan 0 och 89° . Större infallsvinklar än ca 80° saknar dock i dessa sammanhang praktisk betydelse.

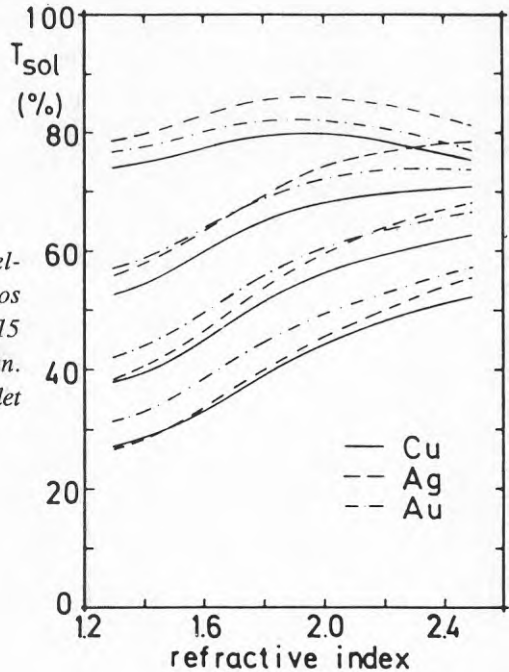
Vi har även program, som utifrån beräknade spektrala R och T värden beräknar de integrerade parametrarna T_{sol} , $T_{öga}$, den termiska emittansen ϵ samt färgkoordinater. För närvarande kan dock endast den normala emittansen beräknas, medan övriga parametrar kan beräknas för alla infallsvinklar. Dessa parametrar beräknas genom att de spektrala kurvorna integreras och viktas mot intensitetsfördelningen hos solspektrat, svartkroppsstrålningsspektrat resp de tre grund-

färgernas spektra. För $T_{\text{öga}}$ sker även en viktning mot ögats känslighetskurva.

Dessa beräkningar har bl a utnyttjats i arbete X, där parametrarna T_{sol} och $T_{\text{öga}}$ studerats för trippelskikt baserade på tunna filmer av ädelmetallerna koppar, silver och guld. Inverkan av de omgivande oxidernas brytningsindex och filmtjocklek har studerats. Det visar sig t ex att $T_{\text{öga}}$ och T_{sol} ökar med oxidens brytningsindex om metallfilmen är tjockare än ca 10 nm. För tunnare ädelmetallfilmer får $T_{\text{öga}}$ ett maximum för $n(\text{oxiden}) = 2$. Det bör noteras att oxidtjocklekarna alltid optimerats för att ge största möjliga värde på $T_{\text{öga}}$. Detta illustreras i fig.4.1. En jämförelse mellan de tre ädelmetallerna ger att silver är bättre än de övriga för tunna filmtjocklekar medan guld blir bäst för tjockare filmer. För LE-glas är dock de tunnare filmerna av störst intresse och då är silver klart bäst. För den totala energitransporten är det emellertid väsentligt att ta hänsyn till den interna absorptionen i filmerna eftersom en stor del av den absorberade energin återstrålas in i rummet. För silver är den interna absorptionen låg och för ökande filmtjocklek minskar transmissionen i första hand på grund av ökande reflektion. Detta innebär för de tunna metallbaserade multilagren en klar fördel då en uppvärmning av skikten bör undvikas med tanke på åldringsbeständigheten (se avsnittet om åldring).

fig. 4.1

Integrerade soltransmissionsvärden för trippel-lager på glas som funktion av brytningsindex hos oxiden. Tjockleken på metallfilmen är 5, 10, 15 resp 20 nm räknat uppifrån och ner i figuren. Oxidtjocklekarna har valts för att maximera värdet på T_{sol}



4.2 Spridningsberäkningar

Inom ramen för ett annat projekt (STU-87-4929) har skrovligheten hos gränsskikt studerats. En modell för beräkning av den diffusa reflektansen från gränsskikten i en interferensfilm på ett substrat har utvecklats och tillämpats på i första hand oxiderade kopparytor. Modellen kombinerar formalismen för interferensberäkningar med den skalära spridningsteorin för spridning mot en yta (Porteus, 1963)

Modellen lägger ihop bidragen R_{D1} och R_{D2} från de två gränsskikten i en interferensfilm med hänsyn tagen till interferenseffekter mellan gränsskikten (se fig. 4.2). Som framgår av fig. 4.3 uppvisar den diffusa reflektansen spektrala intensitetsvariationer, som är i motfas till den reguljära interferensvariationen i den spekulära reflektansen. Spridningen beror direkt av RMS-skrovligheten (σ) hos gränsskikten och genom att jämföra experimentella kurvor med beräknade kan numeriska värden på σ erhållas. Observera dock att endast spridning från gränsskikten beaktas i modellen och ej spridning från filmens volym. En fördel med denna metod jämfört med andra etablerade metoder för bestämning av skrovlighet är att σ -värden för *båda* gränsskikten kan erhållas, dvs även för det dolda. Detta beror på att både experimentella data och beräknade kurvor är spektrala. Dispersionen i brytningsindex hos film och substrat gör att bidragen från de två gränsskikten har olika spektral karaktäristik. I klartext innebär detta att en minskning av σ för det ena gränsskiktet inte är ekvivalent med motsvarande ökning av σ för det andra. God överensstämmelse mellan σ värden erhållna med denna metod och med ytprofilometri och TIS-metoden har observerats för fallet kopparoxid på koppar (TIS=Total Integrated Scattering). För en ingående beskrivning av metoden hänvisas till slutrapporten för ovan nämnda STU-projekt (Ribbing 1990) eller till Dr. M. Bergkvists avhandling (Bergkvist 1990).

fig 4.2

Schematiskt återgivet ljusspridande dubbellaager som definierar R_{D1} och R_{D2} samt oxidtjockleken d och skrovlighetsparametrarna σ_1 och σ_2 .

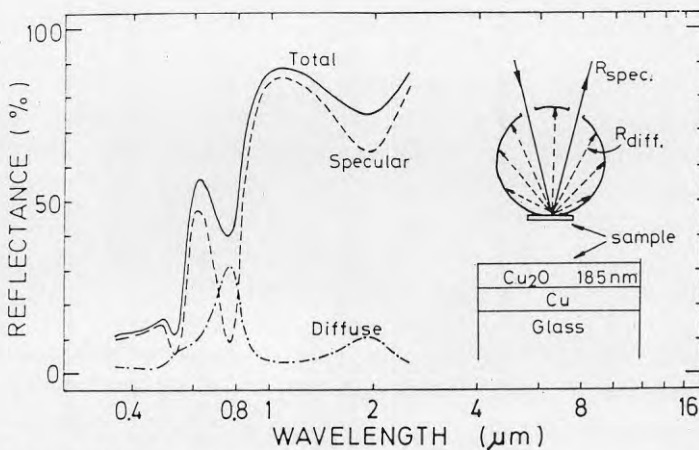
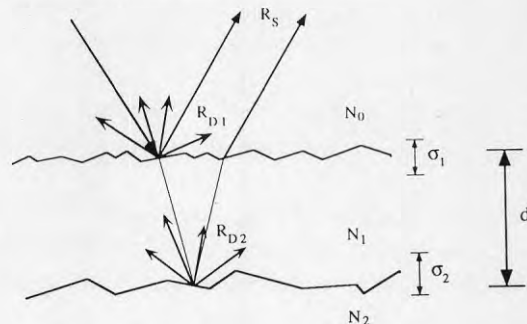


fig 4.3

Totalt, spekulärt och diffust reflektansspektrum för en termiskt oxiderad kopparfilm på glas.

Modellen är generell och gäller inte bara för en oxid på en metall utan gäller för alla typer av filmer på alla typer av substrat. Ett krav för att kunna utföra beräkningarna är dock att komplexa brytningsindex är kända för både film och substrat. Ett annat krav är att $\sigma \ll \lambda$, dvs att dimensionen av skrovligheten är mycket mindre än ljusvåglängden. Under projektets gång har metoden testats på systemet SnO₂ / glas, och det visar sig att den kvalitativa överensstämmelsen mellan experiment och modellberäkning är mycket god.

Den ursprungliga modellen gäller endast för reflekterad spridd strålning, medan det för ett fönster är av större intresse att studera spridningen av transmitterat ljus. Modellen har därför utvidgats till att gälla även transmission, för att på ett mera komplett sätt kunna studera spridning från olika typer av fönsterbeläggningar. Den nya modellen är inte utvärderad ännu, men de första resultaten presenterades på en internationell konferens i april 1990. Övergången från reflektion till transmission är inte helt problemfri, och en del problem återstår att lösa. För ett givet prov är det tex ett krav att samma σ -värdet erhålles för transmissionsberäkningarna som för reflektionsberäkningarna. Det är därför av stor vikt att korrekt kunna mäta spridningen i både reflektion och transmission. Som framgick i avsnitt 3.1 är detta inte så enkelt på grund av att instrumentets uppdelning i diffus och spekulär intensitet kan vara svårtolkad. För fönsterbeläggningar är spridningen dessutom i allmänhet relativt låg, för SnO₂ någon eller några procent, och en felaktig nollnivå kan påverka resultatet kraftigt. Modellen tar heller inte hänsyn till eventuell volymsspridning, vilket kan förekomma för SnO₂-filmer på glas.

Härledningen av modellens slutformel är för transmissionsfallet ekvivalent med reflektionsfallet och återges inte här. Slutformeln för framåtspridningen för en interferensfilm på ett transparent substrat enligt fig. 4.4 blir

$$T_D(\lambda) = \frac{\varepsilon(\lambda, d)}{\varepsilon(\text{film})} T_{D1} \exp(-\alpha d) + \frac{\varepsilon(\lambda, 0)}{\varepsilon(\text{substr})} T_{D2} \quad (14)$$

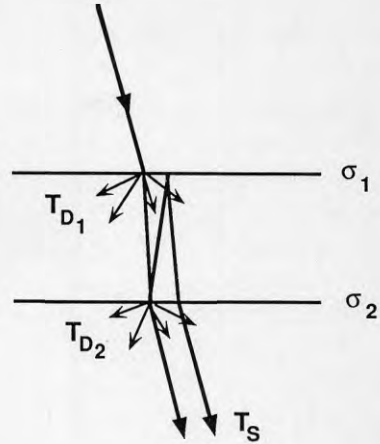
där kvoterna mellan ε -termerna betecknar styrkan av ljusvågens elektriska fält i resp gränsskikt och $\exp(-\alpha d)$ tar hand om absorptionen i filmen av den spridda strålningen från det första gränsskiktet. T_{D1} och T_{D2} beräknas enligt TIS-formalismen

$$T_{Di} = (1 - \exp(- (2\pi (n_{i-1} - n_i) \sigma / \lambda)^2)) T_{Si}(\sigma=0); \quad i=1,2 \quad (15)$$

Ekvation 14 innehåller en del förenklingar som t ex att multipelreflexer av spridd strålning och total intern reflektion försummas. Kvalitativt stämmer dock beräkningarna bra överens med experimentella resultat, vilket diskuteras ytterligare i avsnitt 5.1

fig. 4.4

Schematiskt återgivet spridande dubbellager som definierar bidragen T_{d1} och T_{d2} från de två gränsskikten.



4.3 Energibalansberäkningar

En korrekt bestämning av de optiska egenskaperna hos fönster gör det möjligt att utföra beräkningar av vilka energibesparingar som kan förväntas om LE-fönster används i stället för traditionella fönster. Det är i detta sammanhang väsentligt att ha tillgång till detaljerade solinstrålningsdata, inte bara hur mycket som strålar under ett helt år, utan även solstrålning indelad i effektintervall, vinkelfördelning, fördelning över årets månader, fördelning över väderstreck mm. Genom Björn Karlssons adjungerade professor och därmed avdelningens samarbete med Vattenfall Utveckling AB har vi tillgång till meteorologiska data insamlade i Älvkarleby. Vid Älvkarlebylaboratoriet har en mycket enkel modell utvecklats för beräkning av ett fönsters årliga värmefflöde. Modellen bygger på SOLVOR-modellen (Borresen 1982), och utnyttjar en fördelning av årlig instrålning över olika utomhustemperaturer för att beräkna den årliga nettoenergitransporten genom fönstret (Karlsson 1987). Modellen består av en enkel formel, nettoenergiflödet = årligt inflöde - årligt utflöde. Detta är naturligtvis helt självklart, men den stora poängen är indelningen i temperaturintervall, dvs mängden instrålad energi vid en viss temperatur. Årsmedelvärdet fås genom att summera bidragen från samtliga temperaturintervall. Man måste också bedöma från och med vilken temperatur som instrålningen verkligen bidrar till uppvärmningen. Över en viss utomhustemperatur blir ju uppvärmningen pga solinstrålning endast oönskad överskottsvarme. Nettoenergiflödet E vid utomhustemperaturen t_u blir:

$$E(t_u) = T_{sol} I(t_u) - k \tau(t_u) (t_i - t_u) \quad (16)$$

där $I(t_u)$ är årlig solinstrålning vid temperaturen t_u , k är fönstrets värmeövergångstal, $\tau(t_u)$ är antal timmar vid temperaturen t_u och t_i inomhustemperaturen. Ekv (16) ger förvånansvärt god överensstämmelse med mer komplicerade dynamiska modeller (Merkell 1989). Energibesparingen för ett hus med 13 m² fönsterarea kan bli omkring 1000-2000 kWh/år vid byte från 2-glasfönster till fönster med LE-beläggning.

5. TENNOXIDBELAGDA GLAS

Såsom tidigare nämnts är SnO_2 både kemiskt stabil och motståndskraftig mot mekanisk nötning, vilket innebär att tennoxidbelagda glas kan användas i traditionella kopplade fönsterbågar och inte behöver monteras i en isolerruta. Det finns därför en stor potential för energibesparing genom att en glasruta i en befintlig tvåglaskonstruktion kan bytas ut mot en tennoxidbelagd ruta, alternativt att en tredje tennoxidbelagd ruta kan monteras i befintliga fönsterbågar (Vattenfall projekt 2000). En nackdel med SnO_2 är att under den pyrolytiska beläggningssprocessen har SnO_2 -kristallerna en tendens att tillväxa med vissa kristallriktningar vinkelrätt mot glasytan. Detta leder till att ytskiktet får en ytstruktur, som leder till att infallande ljus sprids. Denna ljusspridning är synlig för ögat under vissa ljusförhållanden, speciellt i stark direkt solinstrålning, och uppfattas som att fönstret är svagt mjölkigt eller dammigt. Det är därför väsentligt att kunna karaktärisera dessa beläggningar med avseende på deras ljusspridning.

5.1 Studier av gränsskikt

Den modell, som beskrevs i avsnitt 4.2, har utnyttjats för att bestämma dimensionen av denna ytojämnhet och även i viss mån vilket av de två gränsskikten som är den dominerande spridningskällan. Dessa resultat finns beskrivna i rapport XIV, och presenterades vid en konferens i Shanghai i maj 1989. Tre olika prover studerades vars reflektansspektra återges i fig. 5.1.

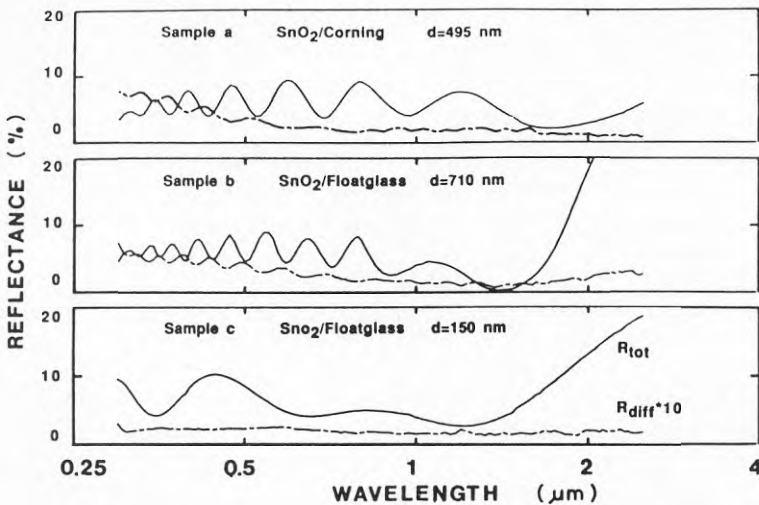


Fig. 5.1

Totala och diffusa reflektansspektra för pyrolytiskt belagd tennoxid
a) laborierprov b) och c) kommersiella beläggningar

Beläggningen på Corningglas är tillverkat i vårt laboratorium medan de två övriga är kommersiellt tillgängliga belagda glas. Corning 7059 är ett i laboratorieexperiment vanligt förekommande substrat, vars sammansättning är betydligt renare än vanligt fönsterglas och därför inte uppvisar någon nämnvärd absorption inom solspektrum. Floatglas innehåller som bekant en del föroreningar, bl a järn, som ger glaset den typiska gröna färgskiftningen. Det framgår tydligt i fig. 5.1 att den diffusa spridningen uppvisar den typiska intensitetsvariationen, som är motriktad den reguljära interferensvariationen hos den reflekterade signalen. Notera att den diffusa komponenten i figuren är multiplicerad med faktorn tio. Prov c hade i detta fall en så låg nivå på spridningen att någon jämförelse mellan beräknade spektra och det experimentellt uppmätta ej kunde göras. De andra två proverna gick däremot bra, och metodens känslighet demonstreras i fig. 5.2 och 5.3, där beräknade spektra för några olika värden på skrovlighetsparametrarna σ_1 (gränsskikt luft / oxid) och σ_2 (gränsskikt oxid / substrat) visas tillsammans med experimentella spridningsspektra. I fig. 5.1 erhålles god överensstämmelse mellan beräknat spektrum och experimentellt för $\sigma_1 = 7.5$ nm och $\sigma_2 = 0$. I detta fall går det inte att få överensstämmelse inom hela våglängdsintervallet om inte σ_2 sätts till noll. I fig. 5.3 erhålles bäst överensstämmelse för $\sigma_1 = \sigma_2 = 6$ nm. I denna figur visas även vad som i detta fall händer om vi ökar σ_1 och minskar σ_2 . För $\sigma_1 = 8$ nm och $\sigma_2 = 0$ stämmer spektra bra överens i våglängdsintervallet 0.5 - 1 μm medan överensstämmelsen blir dålig för kortare våglängder. Dessa två fall visar på ett påtagligt sätt att metoden erbjuder en möjlighet att med en oförstörande metod bestämma skrovlighetsparametrarna för *båda* gränsskikten hos tennoxidbelagda glassubstrat. Det kan tyckas förvånansvärt att gränsskiktet mellan oxiden och substratet blir skrovligt i det ena fallet men inte i det andra, speciellt med tanke på att float-glas från början har en mycket slät yta. Förklaringen är inte fullständigt utredd, men det är känt att natriumatomer, som förekommer i floatglas, men inte i Corningglas, har en tendens att diffundera in i tennoxidskiktet och kan därmed tänkas ge upphov till ett gränsskikt, som blir spridande.

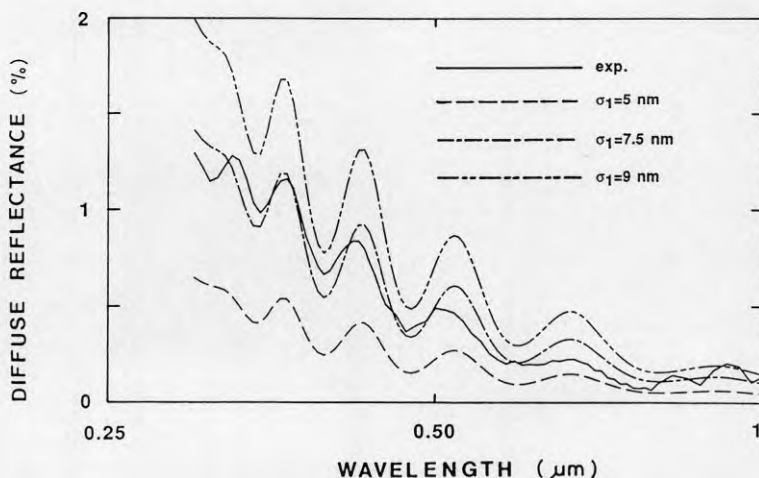


fig.5.2

Experimentellt och beräknade spridningsspektra för prov a) i fig.5.1

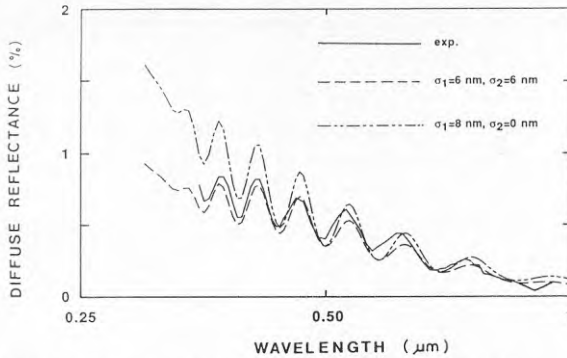


fig. 5.3

Experimentellt och beräknade spridningsspektra för prov b) i fig. 5.1

Skrovligheten hos proverna i fig. 5.1 har även uppmätts med en sk profilometer av märket Talystep vid institutet för Optisk Forskning. Detta är en standardmetod, ASTM F-1048-87, med mycket hög upplösning, och resultatet framgår av fig. 5.4 (Notera de olika skalorna på x och y axlarna). Endast skrovligheten hos gränsskiktet luft/oxid går att bestämma med denna metod och vi ser att värdena är högre än de, som erhöles med vår optiska metod. Skillnaden kan synas stor (ca 50%), men vi måste ha klart för oss att det rör sig om två helt olika metoder att bestämma skrovligheten, och den relativa överensstämmelsen är trots allt mycket god. Det är egentligen inte självklart att vår optiska metod skall ge exakt samma resultat, som den mekaniska. Vi måste också komma ihåg att spridningsmätningar med den integrerande sfären är svåra att tolka, och att instrumentet tenderar att överskatta den spekulära signalen. Vi mäter därför i allmänhet ett för lågt värde på den diffusa spridningen. Detta systematiska mätfel kan bli stort om en stor andel av det spridda ljusets sprids inom en liten rymdvinkel kring den spekulära strålen. Resultatet blir att vi får ett för lågt värde på skrovligheten.

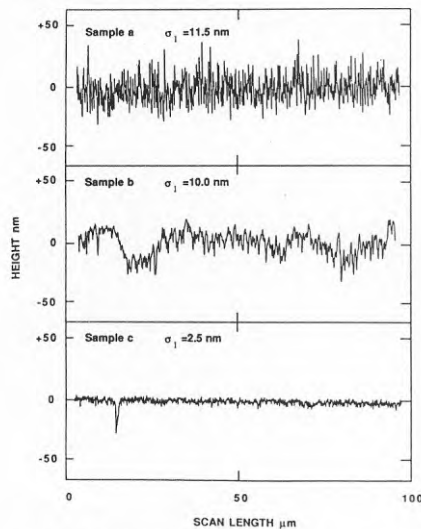


fig. 5.4

Talystep yprofiler för prov a) - c).
Profilerna upptagna med 0.7 mm
nålradie och ett nåltryck på 1 mg.

Vi övergår nu till att betrakta även framåtspridning. Det framgår av fig. 5.5 att den diffust transmitterade komponenten är större än den diffust reflekterade. I detta fall

är provet en av våra egna tennoxidfilmer på ett 1 mm tjockt mikroskopglas av ungefär samma kvalitet som vanligt fönsterglas. Vid korta våglängder blir både glaset och tennoxiden ogenomskinliga och den transmitterade signalen blir noll. Notera att intensitetsvariationerna hos den transmitterade spridningen ligger i fas med motsvarande variationer hos den reflekterade spridningen. Detta innebär att vid transmission ligger spridningen i fas med den reguljära interferensvariationen hos den spekulära transmittansen och inte i motfas som fallet var vid reflektion.

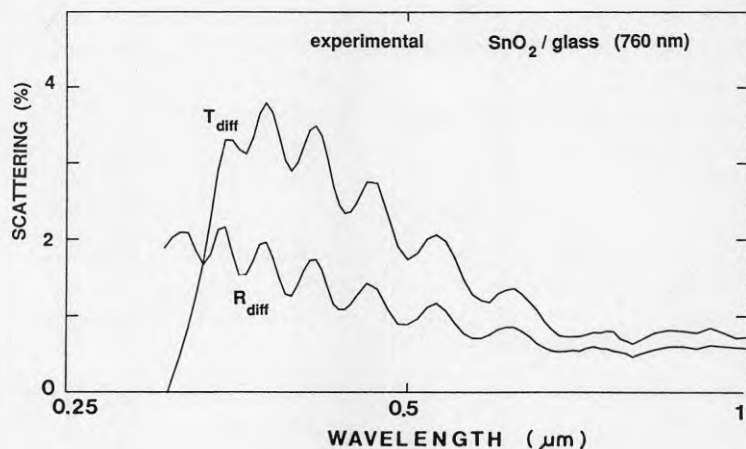


fig. 5.5

Experimentella R_{diff} och T_{diff} -spektra som funktion av våglängd

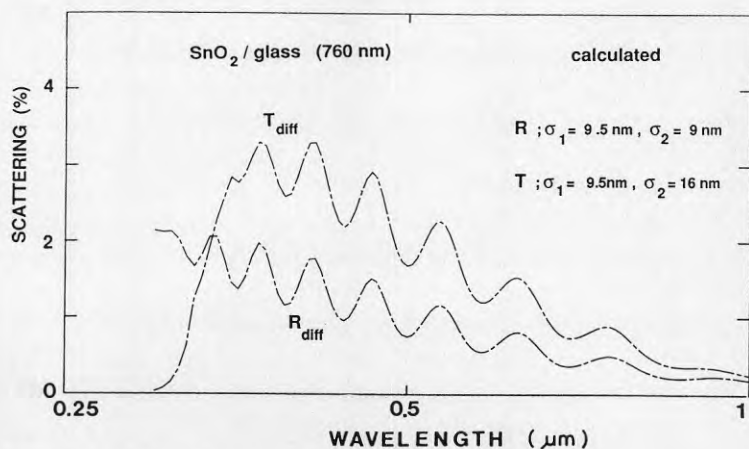


fig. 5.6

Beräknade R_{diff} och T_{diff} -spektra som funktion av våglängd

Detta förutsägs kvalitativt korrekt av vår modell och i fig. 5.6 visas beräknade spridningsspektra för en 760 nm tjock tennoxidfilm på ett 1 mm tjockt glas-substrat. Överensstämmelsen mellan beräknade och experimentella kurvor är som synes mycket god. Det bör dock påpekas att σ_2 -värdet skiljer sig mellan R och T spektra, vilket det inte bör göra. I fig. 5.7 visas både experimentella och beräknade kurvor för en tunnare film. I detta fall har samma skrovlighetsparametrar

använts för både R och T spektra. Vi ser att den beräknade kurvan för transmitterad spridning ligger något under den experimentella men att den ligger över i reflektionsfallet. Avvikelsen är störst i UV-delen av spektrat (0.3-0.4 μm), medan överensstämmelsen är god i den synliga delen (0.4-0.7 μm). Man skall i detta sammanhang tänka på att resultatet även beror av oxidens optiska konstanter, och dessa är inte lika väl bestämda för kortare våglängder. Detta beror på att tennoxidens bandgap på ca 4 eV motsvarar en våglängd av ca 310 nm, och i närheten av bandgapet förändras både n och k dramatiskt. Notera också att våglängdsskalan är logaritmisk vilket gör att UV-delen blir mer framträdande. Vi betraktar därför den uppnådda överensstämmelsen mellan beräkningar och experiment som mycket lovande.

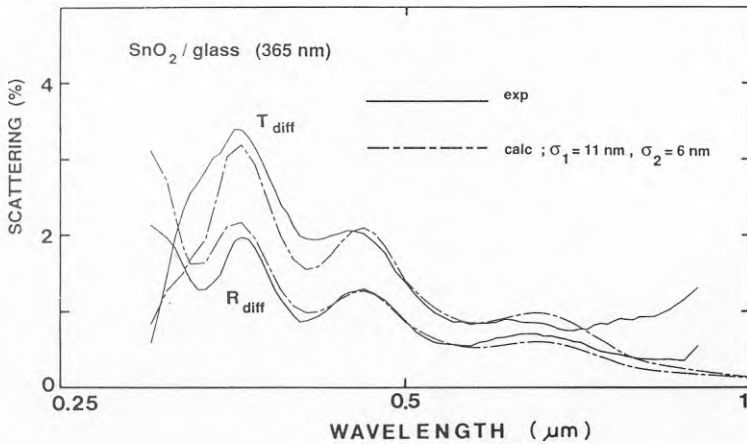


fig. 5.7

Experimentella och beräknade R_{diff} och T_{diff} -spektra för tennoxid på glas

Sammantaget visar ovanstående, att våra modellberäkningar tillsammans med spektrala mätningar av spridningen från tennoxidbelagda glassubstrat, ger värdefull information om gränsskiktets skrovlighet. De utgör ett värdefullt komplement till den traditionella optiska karakteriseringen av dessa filmer. Mycket arbete återstår dock ännu innan metoden är fullt utvecklad, både vad gäller den experimentella noggrannheten i spridningsmätningarna och själva bestämningen av skrovlighetsparametrarna. Fler jämförelser bör göras med den mekaniska metoden och resultaten analyseras med avseende på systematiska avvikelser. Möjligheten att utföra vinkelupplösta mätningar bör också innebära att tolkningen av mätresultaten från den integrerande sfären kan ytterligare förbättras.

5.2 Optiska egenskaper hos kommersiella tennoxidbelagda fönsterglas

I samarbete med Vattenfall utveckling AB (fd Älvkarlebylaboratoriet) har de optiska egenskaperna samt k-värden bestämts för några kommersiellt tillgängliga tennoxidbelagda fönsterglas. Speciellt har vi bestämt parametrarna T_{sol} och $T_{öga}$ vid snett infall, då detta är mer relevant för beräkningar av årsmedelvärden av solinstrålning. Vi har därvid valt 55° som ett typiskt värde (Merkell 1989). Den transmittanstillsats, som beskrevs i avsnitt 3.3, mäter direkt transmittansen för en

tvåglaskombination. Transmittansen för en treglaskombination kan emellertid ej mätas direkt vid snett infall utan måste beräknas. Approximativt kan detta ske enligt formeln $T(\text{treglas}) = T(\text{tvåglas})T(\text{enkelglas})$, där $T(\text{enkelglas}) = (T(\text{tvåglas}))^{1/2}$.

Andra parametrar, som erfordras för en fullständig karaktärisering av fönsterbeläggningar, är färgkoordinater och mörker-U-värde. Färgkoordinater har beräknats för både reflekterat och transmitterat ljus vid normalt infall och vid olika infallsvinklar för transmitterat ljus. Det är därvid önskvärt att det transmitterade ljuset är så neutralt, som möjligt, medan det reflekterade ljuset kan få ha en viss färgskiftning. Färgkoordinaterna har beräknats enligt CIE-normen (Overheim 1982) för en idealt neutral ljuskälla. De fönsterglas, som studerats med avseende på dessa egenskaper, kommer från Ford, Glaverbel, Pilkington och Saint-Gobain. Reflektans-, transmittans- och absorptansspektra för dessa visas i fig. 5.8. Vi ser att Glaverbelfilmen är betydligt tjockare än de övriga, och att Pilkingtons beläggning är antireflexbehandlad.

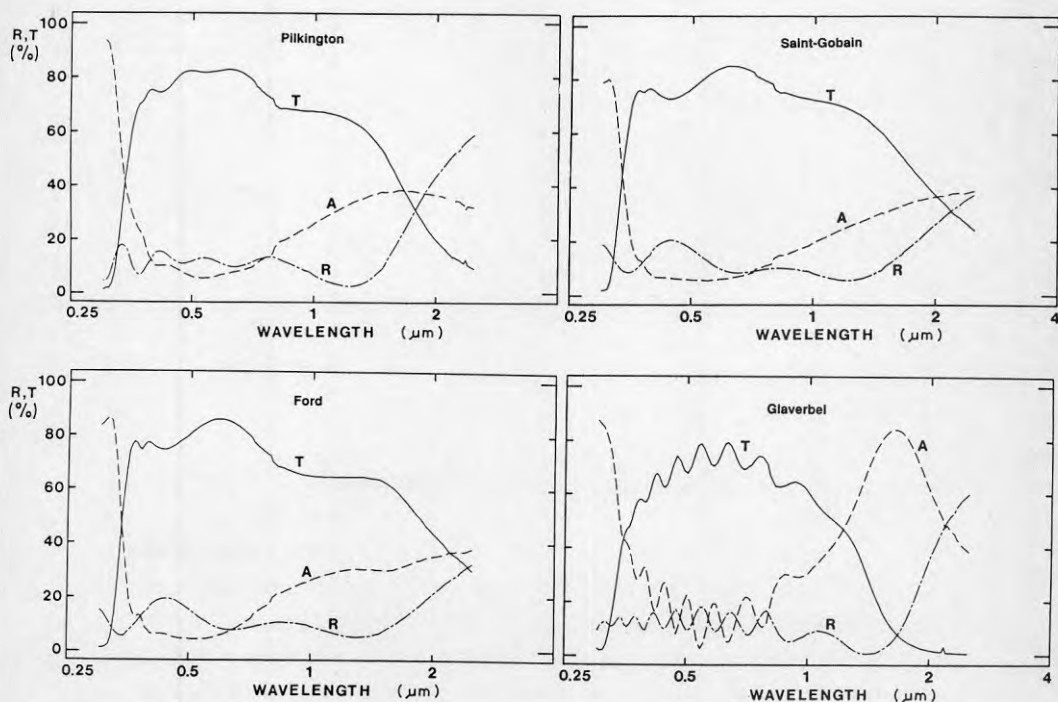


fig. 5.8

Transmittans-, reflektans- och absorptansspektra för tennoxidbelagda fönsterglas från olika fabrikanter.

Färgskiftningen hos alla dessa LE-beläggningar är ganska obetydlig, och färgkoordinaterna för infallsvinklar 0 - 70° framgår av fig. 5.9. Observera att i denna figur återges bara en liten del i centrum av CIE-diagrammet (i det fullständiga diagrammet varierar både x och y mellan 0 och 1). En ideal neutral beläggning skulle i detta diagram ha koordinaterna $x=y=0.3333$. Det är intressant att notera att Ford- och Saint-Gobain-glasen uppvisar ett större vinkelberoende än de två övriga. Glaverbel-glaset är relativt okänsligt på grund av att interferenstopparna ligger så tätt att ögat inte förmår upplösa dessa och Pilkington-glaset på grund av att antireflexskiktet ger en flackare transmittanskurva inom det synliga intervallet.

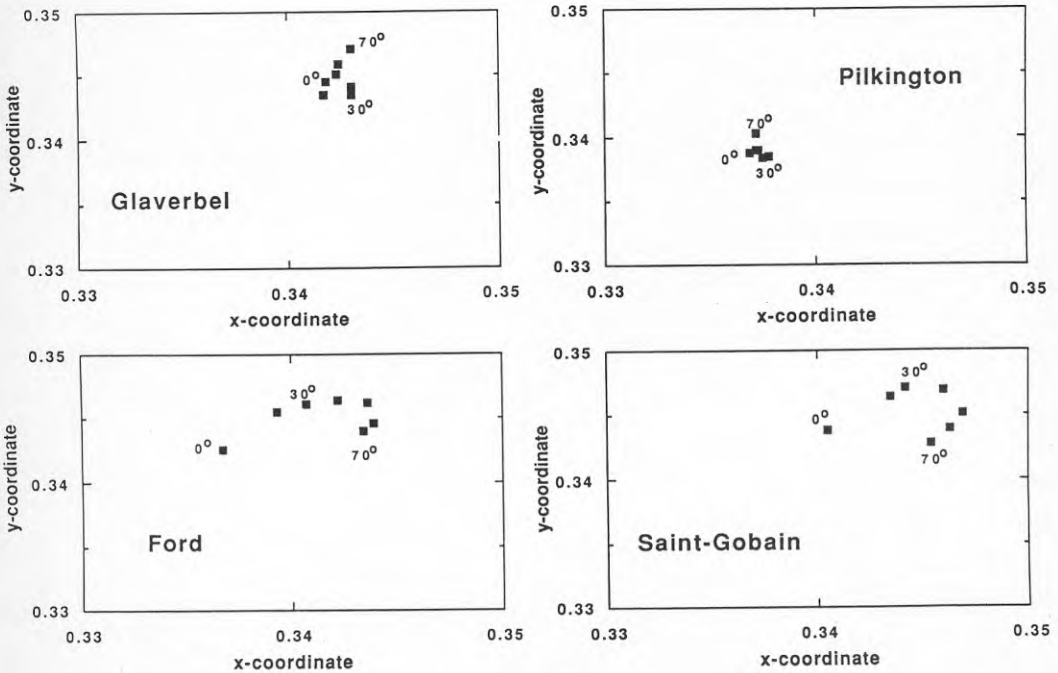


fig. 5.9

CIE färgkoordinater för olika infallsvinklar för tennoxidbelagda fönsterglas.

Vid ökande infallsvinkel minskar transmittansen för samtliga beläggningar. Detta gäller generellt på grund av att reflektansen ökar. Vid 55 grader har det integrerade T_{sol} -värdet minskat med 6.9-8.5 procentenheter för de olika tennoxidbelagda glasen. Detta är något mer än de 5.9 procentenheter som ett obelagt glas minskar. En sammanfattning av olika optiska parametrar anges i tabell 5.1 för de olika glasen. Glasets värmeisolerande förmåga representeras i tabellen av den normala emittansen, som enligt avsnitt 1.1 skall vara så liten som möjligt. U-värdet uppmätt i en sk hot box för ett treglasfönster med ett belagt glas visas i fig. 5.10 som funktion av emittansen hos den belagda glasytan. Vi ser att sambandet är mycket tydligt, vilket innebär att den normala emittansen kan ses som ett bra mått på glasets förmåga att spara energi.

Table I

Optical properties of tin oxide coated 4 mm floatglass
from different manufacturers

	uncoated floatglass	Saint Gobain	Ford	Pilkington	Glaverbel
R_{sol}	7.0	12.3	11.3	13.2	12.8
R_{vis}	7.5	12.2	10.6	11.8	13.5
T_{sol}	83.4	72.7	71.4	68.8	59.0
T_{vis}	89.4	82.0	84.4	82.0	74.5
A_{sol}	9.6	15.0	17.3	18.0	28.1
$T_{sol} (55^\circ)$	77.5	65.0	63.2	60.3	52.1
$T_{vis} (55^\circ)$	85.0	77.9	79.0	75.1	67.5
X (refl)	0.333	0.266	0.262	0.317	0.325
Y "	0.333	0.287	0.276	0.329	0.341
Z "	0.333	0.448	0.462	0.355	0.333
X (trans)	0.332	0.346	0.343	0.337	0.341
Y "	0.334	0.343	0.344	0.339	0.344
Z "	0.335	0.312	0.313	0.324	0.315
normal emittance	0.86	0.32	0.30	0.15	0.11
triple, 55°					
T_{sol} (direct)	49.6	42.2	41.4	39.5	34.6
T_{sol} (total)	56.1	53.8	54.3	53.4	53.0

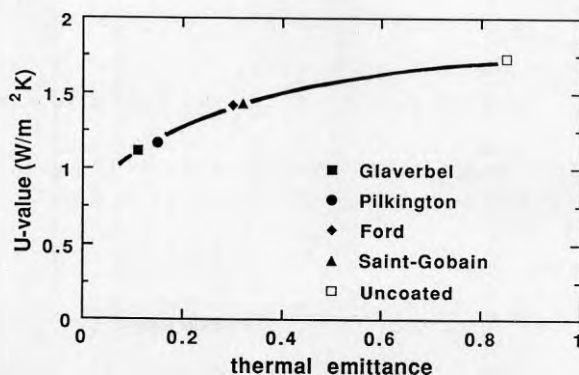


fig. 5.10

U-värde för treglasfönster som funktion av emittansen hos LE-beläggningen.

Sammanfattningvis kan sägas att de olika tennoxidbelagda glasen sinsemellan uppvisar avsevärda skillnader. Det är därför nödvändigt att korrekt bestämma de olika optiska parametrar, som har diskuterats i denna rapport, för att kunna avgöra hur ett LE-fönster kan komma att påverka energiförbrukningen, och hur det uppfattas visuellt i en byggnad.

6. SLUTSATSER OCH REKOMMENDATIONER

I detta kapitel sammanfattas de viktigaste slutsatserna från projektet och listas rekommendationer för fortsatt verksamhet. Presentationen görs endast i punktform och ungefär i den ordning stoffet disponerats i denna rapport.

6.1 Slutsatser

- * De två grundtyper av LE-beläggningar som för närvarande saluföres representerar olika koncept, vilket gör att de inte är direkt jämförbara när det gäller visuella egenskaper och stabilitet; Tunna metallbaserade skikt har hög optisk kvalitet men måste förseglas i isolerrutor pga den låga åldringsbeständigheten. Tennoxidbaserade skikt är mycket stabila men beläggningen ger en viss ljusspridning.
- * Bandstrukturbaserade kriterier indikerar att natriumbrons representerar ett möjligt nytt material för LE-beläggningar med unika egenskaper.
- * De första försöken med transmitterande zirconiumnitridfilmer misslyckades på grund av oxidation.
- * Nitridbaserade multilagrar med goda selektivt transmitterande egenskaper har preparerats.
- * De nitridbaserade multilagren kan inte konkurrera med de ädelmetallbaserade ifråga om låg emittans, men de innebär en ny möjlighet för solskyddsfilmer.
- * De nitridbaserade multilagren är klart överlägsna de ädelmetallbaserade ifråga om stabilitet gentemot höga temperaturer och exponering i sur miljö.
- * För integrerande sfärer har ny mätmetodik utvecklats, som korrigerar för effekter av portförluster och det spridda ljusets vinkelfördelning.
- * En formalism har utvecklats som medger beräkning av ljusspridningsspektra. Denna har utnyttjats för beräkning av gränsskiktsskrovlighet hos pyrolytiska tennoxidbeläggningar på glas.
- * En formel för nettoårsvärmeflödet genom fönster med ev LE-beläggning och orientering i olika väderstreck har uppställts. Den har preliminärt testats med hjälp solinstrålnings- och klimatdata för Älvkarleby.
- * En korrekt värdering av solinstrålning genom fönster kräver data, som är giltiga för snett ljusfall.

6.2 Rekommendationer

- * Det är angeläget att undersöka uppslaget med dopade bronser som LE-beläggingsmaterial. Ett flertal möjliga dopatomer bör därvid prövas.
- * Pyrolytiska tennoxidbeläggningar bör studeras ytterligare för att bli med hjälp av modellberäkningar av spridningen försöka finna möjligheter till ytterligare förbättring av den optiska kvaliteten.
- * De goda egenskaperna hos tennoxidbelagda fönster gör att det även kan vara intressant att närmare undersöka möjligheten att sputtra ledande tennoxid, eventuellt vid förhöjd substrattemperatur.
- * Fortsatt processutveckling bör ske för nitridbaserade solskyddsfilmerna, inkluderande zirconium- och hafniumnitrid.
- * Uppbyggnad och förbättring av mätkompetensen för att analysera effekter av snett infall och ljusspridning kommer sannolikt att ske inom ramen för europeiskt samarbete. Vi bör i möjligaste mån delta i denna utveckling.
- * Det finns ett stort behov av metodutveckling för accelererad åldring av alla olika typer av belagda glas som finns på marknaden eller är under utveckling.
- * Ett stort antal aspekter av fönsterbeläggningar kommer bli att studeras inom det internationella samarbetsprojektet inom IEA; "Task X". Det är angeläget att vi bereds möjlighet att delta i detta samarbete.
- * Validering av den föreslagna formeln för årsvärmefflöden genom fönster med alla typer av beläggningar och med orientering i alla väderstreck på olika latituder bör ske på bred basis.
- * Om denna validering lyckas är det angeläget att på ett tillämpningvänligt sätt sprida kunskap om dess användning till byggbranschen med inriktning på projektörer och arkitekter.

LITTERATURFÖRTECKNING

Alexis J., Georgson M., Harris S., Ribbing C-G. och Roos A. (1986) "Accelerated ageing of low emissive coatings", Proc. North Sun '86 Copenhagen, 222

Bennett J.M., Pelletier E., Albrand G., Borgogno J.P., Lazarides B., Carniglia C.K., Schmell R.A., Allen T.H., Tuttle-Hart T., Guenther H.K. & Saxer A. (1989), Applied Optics 28, 3303.

Bergkvist M. (1990), "Light scattering spectroscopy for interface studies", Thesis- Acta Universitatis Upsaliensis 242.

Borresen B.A. & Jacobsen T. (1982), "Solvor, årlig energi og effektberegning", NTH, Trondheim

Heavens O.S. (1965), "Optical properties of thin solid films" (Dover Publications, New York)

Jacquez J.A.J. & Kuppenheim H.F. (1955), "Theory of the integrating sphere", J. Opt. Soc. Am. 45, 460.

Karlsson B. & Ribbing C G. (1982) "Optical properties of transparent heat-mirrors based on thin films of TiN, ZrN and HfN." Proc SPIE, vol. 324, 52.

Karlsson B., Sundgren J-E. och Johansson B-O (1982) "Optical constants and spectral selectivity of titanium-carbonitrides" Thin Solid Films 87, 181-187.

Karlsson T., Karlsson B., & Ribbing C-G.(1984) Proc. IPAT Workshop "Window Coatings for Energy Savings", Brussels,

Karlsson B. & Brunsröm C. (1987) "Ljustransmission och värmetransport genom fönster med transparent isolering", The Heliograph 4, 29.

Kittel C. (1986) "Introduction to Solid State Physics", 6:e uppl. (J. Wiley, N Y) kap. 6-7.

Knittl Z. (1976), "Optics of Thin Films", (John Wiley, New York)

Macleod H.A. (1969) "Thin Film Optical Filters", (Adam Hilger, London)

Merkell A.-L. (1989) "Årligt energiflöde genom fönster samt k-värden hos fönster med plastfolier och lågemitterande beläggningar", Vattenfall rapport UL-89:39.

Nestell J. E. & Christy R. W. (1972) "Derivation of Optical Constants of Metals from Thin Film Measurements at Oblique Incidence" *Appl. Optics* **11**, 643

Overheim D.L.W. (1982) "Light and Color" (John Wiley, New York)

Owen J. F., Teegarden K. J. and Shanks H.R. (1978), *Phys. Rev.* **B18**, 3827.

Polato P. Stazione Sperimentale del Vetro, Venezia, Italien.

Porteus J.O., (1963) "Relation between the height distribution of a rough surface and the reflectance at normal incidence", *J. Opt. Soc. Am.* **53**, 1394.

Pulker H. K. (1984), "Coatings on Glass" (Elsevier, Amsterdam) kap. 9.

Ribbing C-G. (1982) "Selektiva fönster, möjligheter till energibesparing genom strålningskontroll" BFR Rapport R127:1982.

Ribbing C-G. (1986) "Utveckling och värdering av selektiva fönsterbeläggningar" BFR Rapport R111:1986.

Ribbing C-G. & Roos A. (1990) "Gränsskikt studerade med ljusspridning" slutrapport STU 87-4929.

Sandberg A. (1990) "Transmission, k-värde och energiflöden genom fönster med tennoxidbelagda glas", Vattenfall utveckling AB, Rapport F-90:1.

Schiller S., Beister G., Schneider S. & Seiber W. (1980) *Thin Solid Films* **72**, 475.

Valkonen E., Karlsson B. och Ribbing C-G. "Solar Optical Properties of Thin Films of Cu, Ag, Au, Cr, Fe, Co, Ni and Al" *Solar Energy* **32**, 211-222.

BILAGA

I denna bilaga informeras i punktform om forskningsgruppens externa verksamhet i ett litet vidare perspektiv än den snäva resultatrapporteringen, men fortfarande med en begränsning till fönsterrelaterade aktiviteter. Vid de konferenser som anges nedan har i en del fall bidragen hänfört sig till angränsande projekt, men de har medtagits då konferensen innehållit sessioner som varit relevanta för det i denna rapport beskrivna projektet. I de fall då presentationen direkt kan hänföras till något av arbetena i rapportförteckningen i kapitel 1.2, har detta angivits inom parantes.

1. Konferensdeltagande

"SPIE-Third International Symposium on Optical and Optoelectronic . Applied Sciences and Engineering", Innsbruck, april 1986. Björn Karlsson (II), C-G. Ribbing, Arne Roos och Esa Stenberg presenterade var sitt bidrag.

"IPAT 87, 6th International Conference on Ion & Plasma Assisted Techniques", Brighton, maj 1987. Mikael Georgson (IV) och C-G. Ribbing (VI) presenterade var sitt bidrag

"Nordiskt symposium i Byggnadsfysik", Lund 24-26 augusti 1987. Björn Karlsson och C-G. Ribbing (I) presenterade var sitt bidrag.

"Workshop on Optical Property Measurement Techniques" Ispra, Italien 27-29 oktober 1987. Arne Roos presenterade ett bidrag (XI).

"Solar Optical Materials", ISES 12-13 april 1988 i Oxford. Arne Roos presenterade ett bidrag (XII).

"9th International Conference on Vacuum Metallurgy", San Diego, Kalifornien. Mikael Georgson deltog och presenterade två bidrag (VII).

"North Sun '88", Borlänge, 28-29 augusti, Björn Karlsson, C-G. Ribbing och Arne Roos deltog och presenterade tre bidrag.

"The International Congress on Optical Science and Engineering", Hamburg 19-23 september 1988. Arne Roos deltog och presenterade ett bidrag.

"International Symposium on Optical Coatings" Shanghai, maj 1989. Arne Roos presenterade ett bidrag (XIV).

"IPAT 89, 7th International Conference on Ion and Plasma Assisted Techniques", Gèneve 31 maj - 2 juni 1989. Ylva Clessen och C-G. Ribbing presenterade ett posterbidrag (VIII).

"SPIE International Congress on Optical Science & Engineering" Haag, 12-15 mars 1990. Björn Karlsson, C-G. Ribbing och Arne Roos deltog och presenterade bidrag.

"Eighth International Conference on Thin Films, ICTF-8" San Diego, april 1990, Arne Roos deltog och höll ett föredrag med titeln "Interface roughness of SnO₂ films on glass". Detta material är ännu inte publicerat.

2. Övrigt

Ett rättsfall ("Sibyllegatan") under 1986 initierade en livlig diskussion om fönsterbeläggningars färg effekter. Planverket engagerade sig i frågan när den nya byggnormen utarbetades och under 1986-87 medverkade Arne Roos och C-G. Ribbing i en arbetsgrupp för att undersöka om det var möjligt att uppställa en norm för LE-beläggningarnas transmissionsegenskaper. Svårigheten var att formulera normen på ett sådant sätt att både den totala transmissionen och eventuella färgförändringar på transmitterat ljus regleras på ett sätt som motsvarar de subjektivt upplevda synintrycket. Hur stor färgavvikelse man kan acceptera tycks bli beroende på den totala transmissionens nivå.

Under 1987 och 1988 föreläste C-G. Ribbing på CEI-kursen "Optical Coatings on Glass" i Davos, Schweiz och i november 1987 på Lanzhou Institute of Physics, i Kina.

Mikael Georgson var under 1987/1988 gästforskare på The Coordinated Sciences Laboratory, University of Illinois med ekonomiskt stöd från Byggnadsrådet. Han studerade bl a optiska egenskaper hos titanaluminiumnitrid och VN/TiN supergitterstrukturer.

Ewa Wäckelgård, Björn Karlsson och C-G. Ribbing deltog med presentationer vid en reflektordag på Studsvik Energi AB, 26 oktober 1988.

Materialoptikgruppen organiserade en seminariedag den 25 oktober 1988 för Vattenfalls projektgrupp för fönster inom "Uppdrag 2000".

Arne Roos deltog som inbjuden talare vid ett en-dags seminarium om "Reflectance measurement: basic concepts, developments and uses" arrangerat av National Physics Laboratory, Teddington, England, mars 1989.

Arne Roos deltog i ett europeiskt samarbetsmöte om optisk mätteknik i Bryssel, 6:e mars 1990. Mötet finansierades av CEC, the Commission of the European Communities. Vid mötet diskuterades möjligheten att konstruera ett noggrant

referensinstrument för mätningar av transmission vid snett infall. Initiativet till mötet togs av en forskargrupp från Italien (Polato) och huvudsyftet för deras del är att kunna karaktärisera olika typer av fönster för arkitektoniska ändamål. Vid mötet framkom att även andra intressenter finns för ett sådant instrument, t ex bilindustrin. CEC beslöt efter mötet att medel skulle anslås för en fortsatt diskussion mellan några laboratorier om hur projektet skall drivas.

Arne Roos deltog vid solenergidagarna i Borlänge aug 89 samt maj 90, som arrangerades av STEV och BFR.

C-G. Ribbing har varit ledamot av programkommittéerna för IPAT-konferenserna i Brighton och Géneve samt ordförande för SPIE-konferensen "Hard Materials in Optics", Haag, 14-15 mars 1990.







**Denna rapport hänför sig till forskningsanslag 860733-5
från Statens råd för byggnadsforskning till Avdelningen för
Fasta tillståndets fysik, Institutionen för Teknologi, Uppsala
universitet.**

R75:1990

ISBN 91-540-5237-8

Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm

Art.nr: 6801075

**Abonnemangsgrupp:
Z. Konstruktioner och material**

**Distribution:
Svensk Byggtjänst
171 88 Solna**

Cirka pris: 48 kr exkl moms