



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114231922 B

(45) 授权公告日 2022.09.02

(21) 申请号 202111441667.1

C23C 14/02 (2006.01)

(22) 申请日 2021.11.30

C23C 14/08 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C23C 14/16 (2006.01)

申请公布号 CN 114231922 A

C23C 14/58 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.03.25

审查员 马旭东

(73) 专利权人 北京理工大学

地址 100081 北京市海淀区中关村南大街5号

(72) 发明人 金海波 凌晨 李静波 王晓乾  
赵政晶 李东来

(74) 专利代理机构 北京东方盛凡知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11562  
专利代理师 李娜

(51) Int. Cl.

C23C 14/35 (2006.01)

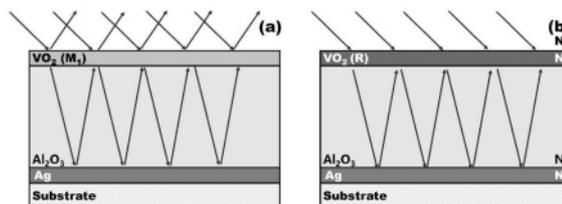
权利要求书1页 说明书13页 附图13页

(54) 发明名称

一种VO<sub>2</sub>基多层薄膜结构及其产品的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种VO<sub>2</sub>基多层薄膜结构及其产品的制备方法,涉及航天器热控技术领域。本发明设利用磁控溅射法,以(100)方向的单晶硅片为基底,依次采用金属钛靶、金属银靶、金属铝靶和金属钒靶制备所述VO<sub>2</sub>基多层薄膜结构。本发明制备的VO<sub>2</sub>基多层薄膜结构能够使智能热控辐射器件实现低温低热导率、高温高热导率和低太阳吸收率,并具有良好的热控性能和耐热震性能,其太阳光吸收率可达27.5%,在5-15 μm范围的积分发射率在室温和100℃分别为0.26和0.91,发射率调制幅度可达0.65。



1. 一种VO<sub>2</sub>基多层薄膜结构的制备方法,其特征在于,利用磁控溅射法,以(100)方向单晶硅片为基底,依次采用金属钛靶、金属银靶、金属铝靶和金属钒靶制备所述VO<sub>2</sub>基多层薄膜结构,具体包括:

(1) 以(100)方向单晶硅片为基底,射频溅射沉积过渡层Ti薄膜,得到Ti薄膜;

(2) 在Ti薄膜表面直流溅射沉积反射层Ag薄膜,得到Ti/Ag薄膜;

(3) 在Ti/Ag薄膜表面直流溅射沉积光介质层Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜,得到Ti/Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜;

(4) 在Ti/Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜表面直流反应溅射沉积功能层VO<sub>2</sub>薄膜,得到Ti/Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/VO<sub>2</sub>薄膜;

(5) 对Ti/Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/VO<sub>2</sub>薄膜进行热处理,得到所述VO<sub>2</sub>基多层薄膜结构;

步骤(1)的具体操作为:以所述(100)方向单晶硅片为基底,金属Ti靶作为靶材,基底温度保持在100 °C,磁控溅射的本底真空度为 $1 \times 10^{-4}$  Pa,氩气流量为49 sccm,工作压强为1 Pa,溅射功率为80 W,溅射时间为10 min;

步骤(2)的具体操作为:以金属Ag靶作为靶材,在Ti薄膜的表面沉积Ag薄膜,基底温度保持在100 °C,磁控溅射的本底真空度为 $1 \times 10^{-4}$  Pa,氩气流量为49 sccm,工作压强为1 Pa,溅射功率为40 W,溅射时间为15 min;

步骤(3)的具体操作为:以金属Al靶作为靶材,在Ti/Ag薄膜的表面沉积Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜,基底温度保持在200 °C,磁控溅射的本底真空度为 $1 \times 10^{-4}$  Pa,氩气流量为49 sccm,氧气流量为0.6 sccm,工作压强为2 Pa,溅射功率为120W,溅射时间为4 h,反应溅射氧化铝薄膜过程中,每30 min停止溅射,并关闭基片挡板等待10 min后继续溅射;

步骤(4)的具体操作为:以金属V靶作为靶材,在所述Ti/Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜的表面直流反应溅射沉积VO<sub>2</sub>薄膜,基底温度保持在200 °C,磁控溅射的本底真空度为 $1 \times 10^{-4}$  Pa,氩气流量为49 sccm,氧气流量0.5 sccm,工作压强为1 Pa,溅射功率为80 W,溅射时间10 min。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在步骤(1)中,所述(100)方向单晶硅片在溅射沉积过渡层Ti薄膜前,还进行预处理,具体包括:将所述(100)方向单晶硅片依次经过丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗,之后用氮气吹干。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(5)的具体操作为:将所述Ti/Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/VO<sub>2</sub>薄膜在空气气氛下进行热处理,压强为1 kPa,以120 °C/min的速度升温至480 °C,之后480 °C维持800 s。

4. 一种具有VO<sub>2</sub>基多层薄膜结构的智能热控辐射器件的制备方法,其特征在于,所述智能热控辐射器件的VO<sub>2</sub>基多层薄膜结构根据权利要求1-3任一项所述的制备方法制备得到。

## 一种VO<sub>2</sub>基多层薄膜结构和其产品的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及航天器热控技术领域,特别是涉及一种VO<sub>2</sub>基多层薄膜结构和其产品的制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着航天科技的不断发展,航天器的微小型化对热控技术提出了挑战。智能热控辐射器件(Smart Radiator Device,SRD)作为一种重要的航天器热控技术,对于降低航天器体积和负载,适应恶劣复杂的轨道空间环境具有重要的意义。热致相变材料二氧化钒(VO<sub>2</sub>)由于其热致变色调制效率高、响应速度快、相变温度接近室温且可调等性能优势,成为目前最具潜力的SRD功能材料。

[0003] 航天器在执行空间轨道任务时,外部环境温度会随着航天器的运动发生剧烈变化,温度变化范围可达-150~150℃。为了使其负载系统实现最佳性能并延长各部件使用寿命,需要对航天器内部温度实现良好控制。轨道空间环境中,热辐射是航天器向外空间环境传递热量的唯一途径,辐射强度主要集中在5-15μm波长范围的中红外波段。因此可变发射率热控器件成为了航天器热控系统的重要组成部分,其发射率可随电压、温度等控制信号变化,实现低温低发射率和高温高发射率,进而大幅提高热管理系统的热控效率。目前,航天器呈现微小型发展趋势,具有负载集成度高、功率密度高等特点,对热控技术提出更高的要求。然而现有的航天器热控器件存在着结构和制备工艺复杂、能量消耗高、制造与发射成本昂贵等问题。

[0004] 基于热致相变材料VO<sub>2</sub>的智能辐射器件(Smart Radiator Device,SRD)提供了一种结构简单的被动型热控管理方法。SRD器件可以根据环境温度调节发射率,起到智能调控航天器内部温度的作用,而不需要诸如控制电路、驱动和能源供给等部件及繁复的结构。利用热致变色VO<sub>2</sub>材料作为功能层,设计一种用于智能热控辐射器件的VO<sub>2</sub>基多层薄膜结构,实现低温低热导率、高温高热导率和低太阳吸收率,提高智能热控性能,这对空间和能源极其有限的空天飞行器来说将具有重要意义。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种VO<sub>2</sub>基多层薄膜结构和其产品的制备方法,以解决上述现有技术存在的问题,本发明制备的VO<sub>2</sub>基多层薄膜结构能够使智能热控辐射器件实现低温低热导率、高温高热导率和低太阳吸收率,并具有良好的热控性能和耐热震性能。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供了如下方案:

[0007] 本发明提供一种VO<sub>2</sub>基多层薄膜结构的制备方法,利用磁控溅射法,以(100)方向的单晶硅片为基底,依次采用金属钛靶、金属银靶、金属铝靶和金属钒靶制备所述VO<sub>2</sub>基多层薄膜结构,具体包括:

[0008] (1)以(100)方向的单晶硅片为基底,射频溅射沉积过渡层Ti薄膜,得到Ti薄膜;

[0009] (2)在Ti薄膜表面直流溅射沉积反射层Ag薄膜,得到Ti/Ag薄膜;

[0010] (3) 在Ti/Ag薄膜表面直流溅射沉积光介质层Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜,得到Ti/Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜;

[0011] (4) 在Ti/Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜表面直流反应溅射沉积功能层VO<sub>2</sub>薄膜,得到 Ti/Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/VO<sub>2</sub>薄膜;

[0012] (5) 对Ti/Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/VO<sub>2</sub>薄膜进行热处理,得到所述VO<sub>2</sub>基多层薄膜结构。

[0013] 进一步地,在步骤(1)中,所述(100)方向的单晶硅片在溅射沉积过渡层Ti薄膜前,还进行预处理,具体包括:将所述(100)方向的单晶硅片依次经过丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗,之后用氮气吹干。

[0014] 进一步地,步骤(1)的具体操作为:以所述(100)方向的单晶硅片为基底,金属Ti靶作为靶材,基底温度保持在100℃,磁控溅射的本底真空度为 $1 \times 10^{-4}$ Pa,氩气流量为49sccm,工作压强为1Pa,溅射功率为80W,溅射时间为10min。

[0015] 进一步地,步骤(2)的具体操作为:以金属Ag靶作为靶材,在Ti薄膜的表面沉积Ag薄膜,基底温度保持在100℃,磁控溅射的本底真空度为 $1 \times 10^{-4}$ Pa,氩气流量为49sccm,工作压强为1Pa,溅射功率为40W,溅射时间为15min。

[0016] 进一步地,步骤(3)的具体操作为:以金属Al靶作为靶材,在Ti/Ag薄膜的表面沉积Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜,基底温度保持在200℃,磁控溅射的本底真空度为 $1 \times 10^{-4}$ Pa,氩气流量为49sccm,氧气流量为0.6sccm,工作压强为2Pa,溅射功率为120W,溅射时间为4h,反应溅射氧化铝薄膜过程中,每30min停止溅射,并关闭基片挡板等待10min 后继续溅射。

[0017] 进一步地,步骤(4)的具体操作为:以金属V靶作为靶材,在所述Ti/Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜的表面直流反应溅射沉积VO<sub>2</sub>薄膜,基底温度保持在200℃,磁控溅射的本底真空度为 $1 \times 10^{-4}$ Pa,氩气流量为49sccm,氧气流量0.5sccm,工作压强为1Pa,溅射功率为80W,溅射时间10min。

[0018] 进一步地,步骤(5)的具体操作为:将所述Ti/Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/VO<sub>2</sub>薄膜在空气气氛下进行热处理,压强为1kPa,以120℃/min的速度升温至480℃,之后480℃维持800s。

[0019] 本发明还提供一种具有VO<sub>2</sub>基多层薄膜结构的智能热控辐射器件的制备方法,所述智能热控辐射器件的VO<sub>2</sub>基多层薄膜结构根据上述的制备方法制备得到。

[0020] 本发明公开了以下技术效果:

[0021] VO<sub>2</sub>在室温341K前后经历了金属-绝缘体转变(MIT),从低温单斜绝缘相(M<sub>1</sub>相)转变为高温金红石相(R相)。低温条件下VO<sub>2</sub>呈现红外波段高透过特性,高温条件下则表现为红外波段强反射特性;对于可见光波段,相变前后透过率基本不变。由于其独特的红外热致变色性能,VO<sub>2</sub>可以实现对环境温度自适应的智能红外响应,又可以维持较高的可见光透过率。本发明基于非对称法布里-珀罗(F-P)谐振腔结构原理,制备了VO<sub>2</sub>基多层薄膜结构和具有VO<sub>2</sub>基多层薄膜结构的智能辐射器件。结果显示该智能辐射器件能够实现低温低发射率、高温高发射率、低太阳吸收率等特性。本发明制备的具有VO<sub>2</sub>基多层薄膜结构的智能辐射器件具有良好的热控性能和耐热震性能,其太阳光吸收率可达27.5%,在5-15μm范围的积分发射率在室温和100℃分别为0.26 和0.91,发射率调制幅度可达0.65。

## 附图说明

[0022] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施

例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0023] 图1为不同温度下 $\text{VO}_2$ 基SRD多层膜结构示意图,(a)为低温绝缘态 $M_1$ 相 $\text{VO}_2$ , (b)为高温金属态R相 $\text{VO}_2$ ;

[0024] 图2为空气/介质/金属多层膜结构示意图;

[0025] 图3为发射率测试装置光路示意图;

[0026] 图4为有、无光介质层SRD器件结构示意图,(a)为 $\text{Ag}/\text{VO}_2$ 双层膜结构,(b)为 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{VO}_2$ 三层膜结构;

[0027] 图5为有、无光介质层对SRD器件红外吸收率的影响;

[0028] 图6为不同光介质材料对SRD器件红外吸收率的影响;

[0029] 图7为固定 $\text{VO}_2$ 厚度(50nm),不同 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层厚度对SRD器件红外吸收率的影响;

[0030] 图8为固定 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 厚度(1500nm),不同 $\text{VO}_2$ 层厚度对SRD器件红外吸收率的影响;

[0031] 图9为SRD保护层薄膜结构示意图,(a)为单层保护膜结构,(b)为 $n=1$ 的多层保护膜结构;

[0032] 图10为不同材料SRD单层结构防护薄膜太阳光吸收率计算结果,(a)为低温可见光波段,(b)为低温近红外波段,(c)为高温可见光波段,(d)为高温近红外波段;

[0033] 图11为SRD多层“LH”结构防护薄膜太阳光吸收率计算结果,(a)为低温可见光波段,(b)为低温近红外波段,(c)为高温可见光波段,(d)为高温近红外波段;

[0034] 图12为有、无过渡层对Ag薄膜附着力影响的SEM图像,(a)为无过渡层Ag膜,(b)为Ti/Ag过渡层银膜;

[0035] 图13为不同衬底温度制备的Ag薄膜XRD结果;

[0036] 图14为Ag薄膜表面SEM图和样品实物图,(a-e)为不同衬底温度Ag薄膜表面SEM图,(f)为衬底温度 $200^\circ\text{C}$ 沉积的样品实物图;

[0037] 图15为不同衬底温度Ag薄膜紫外-可见-近红外反射谱及太阳光谱总反射率随衬底温度变化关系,(a)为不同衬底温度Ag薄膜紫外-可见-近红外反射谱,(b)为太阳光谱总反射率随衬底温度变化关系;

[0038] 图16为不同溅射时间 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜SEM截面图,其中(a) 3h,(b) 4h,(c) 5h,(d)为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层溅射时间与厚度的关系;

[0039] 图17为不同 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜溅射时间的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 太阳光反射光谱和太阳光总反射率,其中(a)为太阳光反射光谱,(b)为太阳光总反射率;

[0040] 图18为不同溅射时间制备的SRD多层膜结构样品的SEM图,其中(a) 5min,(b) 10min,(c) 15min,(d) 30min;

[0041] 图19为 $\text{Si}/\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{VO}_2$ 多层膜结构XRD结果;

[0042] 图20为不同溅射时间(5min、10min、15min和30min) $\text{VO}_2$ 多层膜结构性能分析结果,其中(a)为太阳光反射谱,(b)为太阳光吸收率变化,(c)为变温发射率谱线,(d)为总发射率调制对比;

[0043] 图21为 $\text{VO}_2$ 溅射时间为10min的多层膜结构SRD器件在不同温度下的红外发射率谱线;

[0044] 图22为SRD器件热震实验结果,(a)为热震实验测试实物图,(b,c)为SRD器件热震

实验前后实物图, (d,e) 为SRD器件热震实验前后表面SEM图;

[0045] 图23为热震前后SRD器件反射光谱变化;

[0046] 图24为原子氧模拟实景图;

[0047] 图25为原子氧空间环境模拟实验前后SRD器件太阳光谱反射率对比, 其中 (a) 为无保护膜, (b) 为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 保护膜, (c) 为 $\text{TiO}_2$ 保护膜, (d) 为总反射率对比;

[0048] 图26为原子氧空间环境模拟实验前后不同材料防护层的SRD器件的发射率测试结果, 其中 (a) 为发射率谱线, 图中实线为 $90^\circ\text{C}$ 谱线、虚线为 $30^\circ\text{C}$ 谱线; (b) 为总发射率对比。

### 具体实施方式

[0049] 现详细说明本发明的多种示例性实施方式, 该详细说明不应认为是对本发明的限制, 而应理解为是对本发明的某些方面、特性和实施方案的更详细的描述。

[0050] 应理解本发明中所述的术语仅仅是为描述特别的实施方式, 并非用于限制本发明。另外, 对于本发明中的数值范围, 应理解为还具体公开了该范围的上限和下限之间的每个中间值。在任何陈述值或陈述范围内的中间值以及任何其他陈述值或在所述范围内的中间值之间的每个较小的范围也包括在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括或排除在范围内。

[0051] 除非另有说明, 否则本文使用的所有技术和科学术语具有本发明所述领域的常规技术人员通常理解的含义。虽然本发明仅描述了优选的方法和材料, 但是在本发明的实施或测试中也可以使用与本文所述相似或等同的任何方法和材料。本说明书中提到的所有文献通过引用并入, 用以公开和描述与所述文献相关的方法和/或材料。在与任何并入的文献冲突时, 以本说明书的内容为准。

[0052] 在不背离本发明的范围或精神的情况下, 可对本发明说明书的具体实施方式做多种改进和变化, 这对本领域技术人员而言是显而易见的。由本发明的说明书得到的其他实施方式对技术人员而言是显而易见的。本发明说明书和实施例仅是示例性的。

[0053] 关于本文中所使用的“包含”、“包括”、“具有”、“含有”等等, 均为开放性的用语, 即意指包含但不限于。

[0054] SRD器件仿真设计原理:

[0055]  $\text{VO}_2$ 在红外波段呈现低温高透, 高温高反射的特点, 其发射率随温度变化正好与航天器热控需求相反。单层 $\text{VO}_2$ 薄膜无法实现航天器热控制所需的红外发射率调节功能。因此, 为实现 $\text{VO}_2$ 在航天器热控中的应用, 需要合理的薄膜结构设计。本发明采用高反射金属膜/红外透光介质膜/ $\text{VO}_2$ 膜的多层薄膜结构, 形成非对称法布里-珀罗谐振腔 (Fabry-Pérot cavity, F-P), 通过相干消光, 实现低温低发射率, 高温高发射率的热控功能。本发明设计的 $\text{VO}_2$ 基多层膜结构示意图如图1所示。多层膜结构选择金属银薄膜作为反射层, 实现对太阳光和中红外光的高反射。介质层材料选择折射率较高的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $n=1.62$ ), 调节光波的相位。 $\text{VO}_2$ 作为功能层, 调节SRD器件的发射率变化。

[0056] 根据波动光学的理论, 电磁波在两种介质的界面发生反射时的反射系数 $r_{ij}$ 可以表示为

$$[0057] \quad r_{ij} = \frac{N_i - N_j}{N_i + N_j} \quad (1.1)$$

[0058] 式中 $N_i$ 和 $N_j$ 是光介质 $i$ 和 $j$ 的折射率。

[0059] 对于多层膜结构,入射波首先会在表面发生反射,剩余部分将进入膜层,然后在膜系内部中相继反射,每次反射都有一部分波透过相应界面。图2为单层光学介质的空气/介质/金属多层膜结构示意图。膜层结构共有3种不同光学常数的介质0、1、2,其对应的复折射率分别为 $N_0$ 、 $N_1$ 、 $N_2$ ,各界面的反射系数分别为 $r_{01}$ 和 $r_{12}$ 。

[0060] 对于这种简单的单层膜结构而言,其整体反射系数可以表示为:

$$[0061] \quad R = \frac{r_{01} + r_{12}e^{2i\delta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{2i\delta}} \quad (1.2)$$

[0062] 其中

$$[0063] \quad \delta = \frac{2\pi}{\lambda} nd \cos \theta \quad (1.3)$$

[0064] 是选定层的有效相位厚度。当整个薄膜系统中的层数增加时,如图1中4种不同光学常数的介质组成时,利用有效界面的处理方法,将界面12和界面23,用一个等效界面123来表示。最终整体反射系数可以表示为:

$$[0065] \quad r_{123} = \frac{r_{12} + r_{23}e^{2i\delta'}}{1 + r_{12}r_{23}e^{2i\delta'}} \quad (1.4)$$

[0066] 那么对于总的薄膜结构而言,其总反射率为:

$$[0067] \quad R = \frac{r_{01} + r_{123}e^{2i\delta_1}}{1 + r_{01}r_{123}e^{2i\delta_1}} \quad (1.5)$$

[0068] 根据基尔霍夫(Kirchhoff)定律,热平衡条件下,任何物体的发射率等于同温度下物体的吸收率。当多层膜结构总反射率 $R$ 为0时,可以实现完全吸收。因此由方程(1.4)可以得到,

$$[0069] \quad r_{01} + r_{123}e^{2i\delta_1} = 0 \quad (1.6)$$

[0070] 即向量 $r_{01}$ 和 $r_{123}$ 应满足长度相等,方向相反:

$$[0071] \quad |r_{01}|^2 - |r_{123}|^2 e^{-4nd/\lambda} = 0 \quad (1.7)$$

[0072] 对于图1中所示的非对称F-P谐振腔,中间介质层的光学厚度应满足所设定波段的1/4倍数,即实现干涉消光,反射率最低,同时吸收率(发射率)最高。

[0073] 在多层膜结构的设计和优化工作中会涉及到大量的计算与优化求解过程,这通常需要借助计算机辅助完成。本发明采用TFcalc软件,从Maxwell方程出发,在电磁场环境中对设计的薄膜结构进行模拟计算,进而完成对膜系的性能分析和优化工作。

[0074] 以下实施例中采用的测试表征方法如下:

[0075] 采用X射线衍射(XRD)的方法表征样品的相组成。所使用的X射线衍射仪型号为Bruker-AXS Model D8 ANVANCE,测试采用Cu靶。

[0076] 采用扫描电子显微镜(SEM)观察样品的微观形貌,所使用的扫描电子显微镜型号为Hitachi S-4800。

[0077] 采用紫外-可见-近红外分光光度计(UV-VIS-NIR)结合110mm口径积分球附件测试样品的太阳光反射率光谱。对测试得到的反射率光谱数据参考方程(1)进行积分,最终计算

样品的太阳光反射率 ( $\Delta R_{sol}, 200 \sim 2600\text{nm}$ ) :

$$[0078] \quad \Delta R_{sol} = \frac{\int \varphi_{sol}(\lambda) R(\lambda) d\lambda}{\int \varphi_{sol}(\lambda) d\lambda} \quad (2.1)$$

[0079] 其中  $R(\lambda)$  为波长为  $\lambda$  下的透过率,  $\varphi_{sol}$  为大气质量为 1.5 时的太阳光辐射光谱。利用式 (2.2) 的关系得到太阳吸收率 (A),

$$[0080] \quad A = 1 - \Delta R \quad (2.2)$$

[0081] 采用变温电阻测试的方法表征钒氧化物薄膜的相变性能。变温电阻测试系统以安捷伦 U3606A 万用表和 Linkam 196 变温台为核心, 自主搭建而成。通过软件集成, 可以实现程序控制变温台温度并同步获得电阻-温度数据。

[0082] 发射率是表征物质表面辐射本领的物理量, 物体表面的发射率不仅与物质组分有关, 而且与物体的表面条件有关, 同时还与物体的温度和考察的波长等有关。因此发射率是以上诸多参数的多元函数。为此在傅里叶红外光谱仪 (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR) 的基础上, 研制了薄膜材料光谱发射率测量装置。发射率测量装置光路如图 3 所示。

[0083] FTIR 光谱仪对入射的光谱辐射是线性响应, 当测量温度为  $T$  的样品时, 在波长  $\lambda$  处的光谱仪的输出量为  $V(\lambda, T)$  :

$$[0084] \quad V(\lambda, T) = R(\lambda, T) \cdot L(\lambda, T) + S(\lambda, T) \quad (2.3)$$

[0085] 式 (2.3) 中  $R(\lambda, T)$  为光谱仪光谱响应函数;  $S(\lambda, T)$  为光谱仪背景函数;  $L(\lambda, T)$  为样品的光谱辐射亮度。对于黑体和样品而言,  $L_b(\lambda)$  和  $L_s(\lambda)$  可以表示为:

$$[0086] \quad L_b(\lambda, T) = \varepsilon_b \cdot L_b'(\lambda, T) + L_e(\lambda, T_e) \quad (2.4)$$

$$[0087] \quad L_s(\lambda, T) = \varepsilon_s \cdot L_b'(\lambda, T) + L_e(\lambda, T_e) \quad (2.5)$$

[0088] 式中  $L_b'(\lambda, T)$  为温度  $T$  时黑体的真实光谱辐射亮度;  $L_s(\lambda, T)$  为样品的光谱辐射亮度;  $L_e(\lambda, T)$  为环境温度  $T_e$  引入的光谱辐射亮度;  $\varepsilon_b$  和  $\varepsilon_s$  分别为参比黑体样品和样品的发射率。将式 (2.4) 和式 (2.5) 代入式 (3) 整理得到:

$$[0089] \quad \varepsilon_s = \frac{V_s(\lambda, T) - S(\lambda, T)}{V_b(\lambda, T) - S(\lambda, T)} [\varepsilon_b + t(\lambda, T, T_e)] - t(\lambda, T, T_e) \quad (2.6)$$

[0090] 其中

$$[0091] \quad t(\lambda, T, T_e) = \frac{L_e(\lambda, T_e)}{L_b(\lambda, T_e)} \quad (2.7)$$

[0092] 式 (2.6) 中存在 FTIR 光谱仪的背景函数  $S(\lambda, T)$ , 为了消除光谱仪背景函数对测量结果的影响, 利用光谱仪对入射光谱辐射的线性响应, 采用多温度法标定光谱仪的  $R(\lambda, T)$  和  $S(\lambda, T)$ , 即以黑体的光谱辐射亮度  $L(\lambda, T)$  为变量, 式 (2.3) 的斜率为  $R(\lambda, T)$ , 纵截距为  $S(\lambda, T)$ , 即

$$[0093] \quad V_b(\lambda, T_1) = R(\lambda, T_1) \cdot L_b(\lambda, T_1) + S(\lambda, T_1) \quad (2.8)$$

$$[0094] \quad V_b(\lambda, T_2) = R(\lambda, T_2) \cdot L_b(\lambda, T_2) + S(\lambda, T_2) \quad (2.9)$$

[0095] 整理得:

$$[0096] \quad R(\lambda, T) = \frac{V_b(\lambda, T_2) - V_b(\lambda, T_1)}{L_b(\lambda, T_2) - L_b(\lambda, T_1)} \quad (2.10)$$

[0097] 发射率测试实验使用以赛默飞IS50傅里叶红外光谱仪为核心,结合Harrick发射率变温附件,自主搭建的变温发射率测试系统。为降低环境温度所产生的红外噪声干扰,测试过程保持环境温度稳定在 $\sim 16^\circ\text{C}$ 。通过软件集成,可以实现程序控制样品仓温度,同步获得 $V(\lambda, T) - T$ 温度数据。测试温度范围为:30-100 $^\circ\text{C}$ ,测量间隔为2 $^\circ\text{C}$ 。分别测试样品、高发射率“黑体”材料和环境三组数据,通过Matlab软件程序处理数据,得到发射率-温度关系曲线与热控响应温度。对测试得到的发射率光谱数据参考方程(2.11)进行积分,最终计算不同温度下样品的总发射率( $\varepsilon_{\text{total}}(T)$ , 5~15 $\mu\text{m}$ ):

$$[0098] \quad \varepsilon_{\text{total}}(T) = \frac{\int L_b(\lambda, T) \varepsilon(\lambda, T) d\lambda}{\int L_b(\lambda, T) d\lambda} \quad (2.11)$$

[0099] 实施例1

[0100] 本实施例采用JGP450磁控溅射沉积系统制备 $\text{VO}_2$ 多层膜结构。在实验中,以(100)方向的单晶硅片为基底,分别采用高纯金属靶材钛靶(纯度99.99%)、高纯金属银靶(纯度99.99%)、高纯金属铝靶(纯度99.999%)和高纯金属钒靶(纯度99.9%)制备多层膜结构。 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{VO}_2$ 薄膜结构的SRD器件的制备工艺步骤包括:(1)射频溅射沉积过渡层Ti薄膜;(2)直流溅射沉积反射层Ag薄膜;(3)直流反应溅射沉积光介质层 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜;(4)直流反应溅射沉积功能层 $\text{VO}_2$ 薄膜;(5) $\text{VO}_2$ 薄膜的后续热处理。其中磁控溅射法制备薄膜具体实验流程如下:

[0101] 首先将单晶硅基片分别经过丙酮、无水乙醇、去离子水依次超声清洗15min后,用氮气枪吹干,逆光观察基底表面有无灰尘和干燥痕迹。然后将清洗好的基片固定于样品台上,放置于磁控溅射设备中。打开磁控溅射沉积系统,抽真空至 $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ,通入氩气,维持合适的压强。将电源功率按梯度缓慢升至溅射沉积所需功率,预溅射15 min。按照实验方案通入气体,调整压强,升高基底温度。溅射完毕后,待基底温度冷却至室温,打开溅射腔室,取出薄膜样品。具体的制备工艺参数如下:

[0102] (1) 过渡层Ti薄膜的制备:

[0103] 此部分实验以(100)方向的单晶硅片为基底,高纯金属Ti靶作为靶材,基底温度保持在100 $^\circ\text{C}$ ,磁控溅射的本底真空度为 $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 。氩气流量为49sccm,工作压强为1Pa,溅射功率为80W,溅射时间为10min。

[0104] (2) 反射层Ag薄膜的制备:

[0105] 在Ti薄膜的表面沉积Ag薄膜,以高纯金属Ag靶作为靶材,基底温度保持在100 $^\circ\text{C}$ ,磁控溅射的本底真空度为 $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 。氩气流量为49sccm,工作压强为1Pa,溅射功率为40W,溅射时间为15min。

[0106] (3) 光介质层 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的制备:

[0107] 在Ti/Ag薄膜的表面沉积 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜,以高纯金属Al靶作为靶材,基底温度保持在200 $^\circ\text{C}$ ,磁控溅射的本底真空度为 $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 。氩气流量为49sccm,氧气流量为0.6 sccm,工作压强为2Pa,溅射功率为120W,溅射时间为4h。反应溅射氧化铝薄膜过程中,为防止靶材中毒降低沉积速率,溅射过程中,每30min停止溅射,并关闭基片挡板等待10min后继续溅射。

[0108] (4) 功能层VO<sub>2</sub>薄膜的制备:

[0109] 在Ti/Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜的表面沉积VO<sub>2</sub>薄膜,以高纯金属V靶作为靶材,基底温度保持在200℃,磁控溅射的本底真空度为1×10<sup>-4</sup>Pa。氩气流量为49sccm,氧气流量0.5 sccm,工作压强为1Pa,溅射功率为80W,溅射时间10min。

[0110] (5) VO<sub>2</sub>薄膜的后续热处理:

[0111] 根据实验室前期磁控溅射制备VO<sub>2</sub>薄膜的工作,上述工艺所沉积的薄膜为非化学计量比的缺氧态VO<sub>2</sub>薄膜,因此需要对薄膜进行后续控温-控压-控时的快速热处理进行补氧,以获得化学计量VO<sub>2</sub>薄膜。热处理方式如下,将薄膜样品置于快速退火炉的腔室内的中间位置,调整热处理工艺参数,在空气气氛下进行热处理,在无特殊情况下,调节炉内压强为1kPa,以120℃/min快速升温至480℃,恒温800s后获得最终实验样品。

[0112] 对比例1

[0113] 同实施例1,区别仅在于,本对比例制备的薄膜结构为Ag/VO<sub>2</sub>结构,SRD器件的制备工艺步骤包括:(1)射频溅射沉积过渡层Ti薄膜;(2)直流溅射沉积反射层Ag薄膜;(3)直流反应溅射沉积功能层VO<sub>2</sub>薄膜;(4)VO<sub>2</sub>薄膜的后续热处理。各膜层的制备方法同实施例1。

[0114] 如图4所示,本对比例设计了Ag/VO<sub>2</sub>薄膜结构,通过对比有、无光介质层的SRD器件的红外调制性能,研究非对称法F-P谐振腔的作用。表1为有、无介质层的SRD器件多层膜结构相关仿真参数。计算结果如图5所示,可以观察到采用Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/VO<sub>2</sub>膜的多层薄膜结构,在VO<sub>2</sub>薄膜金属-绝缘体转变前后,中红外波段的吸收率变化明显。当环境温度小于相变温度(T<T<sub>MIT</sub>)时,VO<sub>2</sub>处于绝缘态M<sub>1</sub>相,多层膜结构表现出较低的吸收率(~13.7%),即红外发射率较低。当环境温度大于相变温度(T>T<sub>MIT</sub>)时,VO<sub>2</sub>转变为金属态R相,此时整个薄膜结构表现出非对称F-P谐振微腔的性能。通过相干消光作用,实现对于特定波段的高吸收率(~88.9%)。从模拟计算结果看,对于中红外波段光束,Ag/VO<sub>2</sub>结构无法实现显著的红外发射率调制功能。

[0115] 表1有、无介质层薄膜结构计算参数

	Ag 厚度/nm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 厚度/nm	VO <sub>2</sub> 厚度/nm
[0116] Ag/VO <sub>2</sub>	200	0	50
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /VO <sub>2</sub>	200	1500	50

[0117] 实验例1

[0118] 在确定薄膜结构为F-P谐振腔后,需要寻找合适的薄膜材料作为光介质层。通过改变光介质层的材料,分别模拟了Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>和HfO<sub>2</sub>光介质材料对SRD器件热控性能的影响。根据之前的推导,F-P谐振腔光介质层厚度与设计的特定波段应满足λ/4n,即光学厚度(qw)。针对10μm波长设计厚度,各种材料的厚度参数选择如表2所示。图6为不同光介质材料对SRD器件红外吸收率的影响。可以看出,对于F-P谐振腔而言,不同光介质材料对于SRD的红外吸收性能无明显影响。但为了满足发射率调制的需求,各种材料之间不同的光学常数n会影响光介质层的厚度。整体看来,与TiO<sub>2</sub>和HfO<sub>2</sub>相比,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SiO<sub>2</sub>材料作为光介质层时具有更宽的红外吸收带和红外调制幅度。但值得注意的是,光介质层材料的选择除了考虑红外调制性能外,还需要顾及后续实验制备的难度以及过厚的薄膜所造成的薄膜脱落等问题。由于SiO<sub>2</sub>的折射率(~1.43)过小,导致SiO<sub>2</sub>的厚度较大。如果选取SiO<sub>2</sub>作为光介质

层,将存在生长速度过慢、整体厚度过高容易脱落等问题。因此综合考虑,决定选取 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为SRD器件的光介质层。

[0119] 表2不同材料介质层的光学厚度

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{HfO}_2$
[0120] 厚度/nm	1543.2	1087.4	1743.4	1295.3

[0121] 实验例2

[0122] 当 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 材料作为光介质层选定后,需要确定光介质层的厚度。选定 $\text{VO}_2$ 功能层厚度(50nm),分别模拟了900nm、1200nm、1500nm、1700nm厚度 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜对SRD器件红外吸收能力的影响。图7为SRD器件红外吸收率随 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层厚度变化曲线。可以看出, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的厚度决定了F-P谐振腔吸收峰的位置。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层的厚度可以调整光波在薄膜结构中的传播相位,对满足 $\lambda/4n$ 光学厚度波段的光束实现相干消光。可以看出,当 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层的厚度增加时,高温状态下器件吸收峰的位置向长波方向移动,且吸收强度略有增强。针对 $10\mu\text{m}$ 波长的红外波段光束, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的厚度为1500nm时,器件红外吸收性能最强,且具有较宽的吸收带宽。因此,综合考虑,最终选择1500nm厚度的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜。

[0123] 实验例3

[0124] 当光介质层参数选定后,需要确定功能层 $\text{VO}_2$ 的厚度。图8为SRD器件红外吸收率随 $\text{VO}_2$ 层。选定 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 光介质层厚度(1500nm),分别模拟了20nm、50nm、80nm、110nm和140nm厚度的 $\text{VO}_2$ 薄膜对薄膜结构红外吸收能力的影响。可以观察到, $\text{VO}_2$ 薄膜的厚度直接决定了器件的红外吸收与辐射性能。高温状态下, $\text{VO}_2$ 薄膜厚度在20nm时SRD器件整体红外吸收能力最强。随着 $\text{VO}_2$ 厚度的提升,SRD器件的红外吸收能力明显下降。这是由于金属态R相 $\text{VO}_2$ 具有红外高反射的特点,适当厚度的R相 $\text{VO}_2$ 薄膜可以结合 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 产生F-P谐振吸收的作用。但随着 $\text{VO}_2$ 薄膜厚度的进一步增加,薄膜结构的相干消光效果逐渐减弱,器件的红外反射率增加,红外吸收效果显著下降。相对应低温状态下, $\text{VO}_2$ 薄膜厚度为20nm时,SRD红外吸收能力最弱,随着厚度的增加,红外吸收能力逐渐增强。结果表明,多层膜结构表现出低温低发射率,高温高发射率的性能,且 $\text{VO}_2$ 薄膜厚度越薄发射率调制性能越好。但考虑到随着薄膜厚度的降低,膜厚控制难度将会增大。同时由于表面应力作用, $\text{VO}_2$ 本身红外调制能力将会下降。综合考虑,最终选择50nm厚度的 $\text{VO}_2$ 薄膜。

[0125] 实验例4

[0126] 航天器用智能辐射器件除了需要良好的红外吸收调制能力,同时还需要满足器件在轨道空间环境中具有可靠的服役性能和较低的太阳光吸收率。因此,要求在薄膜结构中设计防护层的同时兼顾降低太阳光吸收率。为此设计了“低折射率/高折射率”(LH)多层介质高反射薄膜。分别采用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为低折射率材料( $\sim 1.63$ ), $\text{TiO}_2$ 作为高折射率材料( $\sim 2.38$ )。针对特定波长550nm,两种材料的光学厚度分别为:84.4nm( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )和57.6nm( $\text{TiO}_2$ )。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{TiO}_2$ 作为常用的原子氧防护材料, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 既可以起到增反的作用,也可以有效保护航天器表面材料。设计的多层防护膜结构由n个重复的膜周期构成,其中单层“L”膜( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )和单层“H”膜( $\text{TiO}_2$ )以“LH”方式堆叠组成了一个膜周期。图9为设计的单层防护膜结构和多层防护膜结构示意图,其中(a)为对比的单层防护膜结构,(b)为 $n=1$ 时的多层防护膜结构。

[0127] 表3和图10为SRD单层结构防护薄膜吸收率计算结果,实线为高温状态HT,虚线为低温状态LT结果。这里两种材料的厚度设置为两个 $q_w$ 分别为:168.8nm( $Al_2O_3$ ) 和115.2nm( $TiO_2$ )。可以看出,SRD器件具有较高的太阳光吸收率:~42.3%(低温) 和~40.4%(高温)。低温状态下,单层保护层对于SRD器件的太阳光吸收率降低效果有限,即使 $TiO_2$ 具有较高的折射率十分适合成为增反薄膜,但吸收率降低效果仍十分有限,仅降低到~39.7%。而单层 $Al_2O_3$ 由于折射率较低,甚至还会提高太阳光吸收率(~45.5%)。在高温条件下,由于R相 $VO_2$ 折射率过高,单层 $Al_2O_3$ 和 $TiO_2$ 薄膜无法起到增反的效果,反而提高了SRD器件的太阳光吸收率。因此单层的防护层仅能实现轨道空间防护的作用,无法满足降低太阳光吸收率的需求。

[0128] 表3 SRD单层结构防护薄膜太阳光吸收率

		太阳光吸收率/%		
		SRD	$Al_2O_3$	$TiO_2$
[0129]	低温条件	42.3	45.3	43.5
	高温条件	40.4	54.3	61.9

[0130] 表4 SRD多层“LH”结构防护薄膜太阳光吸收率

		太阳光吸收率/%					
		SRD	n = 1	n = 2	n = 4	n = 6	n = 8
[0131]	低温条件	42.3	37.8	32.4	30.9	30.8	28.3
	高温条件	40.4	42.3	41.2	40.3	39.8	39.6

[0132] 表4和图11为多层“LH”薄膜结构防护层对SRD器件太阳光谱吸收率的模拟结果。低温条件下,如表4所示,随着多层防护膜周期数量 $n$ 的提高,SRD器件太阳光波段的吸收率有着明显的降低。这是由于针对550nm波段光束设计的“LH”多层防护膜产生了500nm~625nm波长范围的增反调节。随着周期数 $n$ 的增加,增反效果越发显著。但对于高温条件下的SRD器件,当薄膜周期处于1~4时,随着周期数的提高,SRD的太阳光谱吸收反而提升。这是由于“LH”结构薄膜提升了SRD器件近红外波段的吸收,如图11(d)所示。在可见波段,“LH”结构薄膜对于高温条件下的SRD器件产生了与低温条件下相似的增反效果。

[0133] SRD器件表面添加保护层薄膜会改变入射光束的传播相位,影响器件的整体性能。为此模拟了不同结构防护层对SRD器件红外辐射性能的影响。单层结构防护薄膜由于其厚度仅有几十纳米,对于中红外波段的光束影响较小。对于多层结构防护薄膜,当薄膜周期 $n$ 为1~6时,适当增加薄膜周期数可以达到宽化吸收带,增强红外吸收的作用。但当周期 $n$ 达到8时,其反射率开始增加,相干消光效果减弱。

[0134] 实验例5光学反射层Ag薄膜的制备

[0135] Ag由于其在可见和红外波段范围内具有高反射特性,在光学薄膜设计中得到了广泛的应用。作为SRD器件中F-P谐振腔的金属反射层,Ag薄膜需要在后续的沉积和热处理工序后保持极高的反射性能。但Ag薄膜与基底Si表面附着力较差,在后续的实验极易发生脱落,严重影响薄膜器件的整体热控性能。图12为有、无过渡层对Ag薄膜附着力的影响。可以看出,Ag薄膜在Si基底表面极易发生脱落。因此设计在基底与金属膜之间预先沉积过渡

层来提高结合强度。薄膜附着力主要由化学键、范德华力、扩散附着、机械锁合、静电吸附等作用产生。基于磁控溅射制备的Ag薄膜与基底之间界面为类扩散界面,其附着力主要来源于扩散附着和机械锁合,这是由于溅射时具有一定能量的Ag粒子进入基底产生。由于Ag与Si之间的键合力小于硅片内部的结合力,所以扩散进入硅片的Ag粒子仍然以原子的形式存在,这就会导致Ag薄膜很容易从硅片上脱落。Ti原子与硅片之间的键合力较大,并且容易氧化与Si表面形成化学键,同时Ti和Ag相互扩散结合良好,增强了Ag薄膜与基底之间的附着力。因此,实验中决定预先溅射过渡层Ti薄膜,然后溅射金属Ag薄膜。图12(b)为预先溅射过渡层Ti的金属Ag薄膜,可以看出Ag薄膜可以牢牢附着在单晶Si表面。

[0136] 对薄膜附着力的检测采用了剥落实验,用Scotch 3M胶带贴在薄膜表面,剥离后观察薄膜是残留在基片上还是从基片上剥落,由此可以推断附着力的多少。实验表明,预先镀制了过渡层的样品经过近20次实验才开始出现剥落。这说明了在单晶Si基底上预先镀制了10-30nm厚度的过渡层Ti薄膜,可以有效增强Ag薄膜和基底之间的附着力。

[0137] 衬底温度对所沉积的Ag薄膜的质量影响显著。由于Ag薄膜受热容易团聚,会影响器件的整体热控性能。通过适当升高衬底温度,改善薄膜的结晶性,能提高Ag薄膜的热稳定性。图13为不同衬底温度下沉积的Ag薄膜样品的XRD结果。不同衬底温度下衍射峰位置基本相同,在 $38.1^\circ$ 、 $44.3^\circ$ 、 $64.4^\circ$ 和 $77.4^\circ$ 处存在衍射峰,分别与Ag(PDF卡片4-0783)的(111)、(200)、(220)和(311)晶面对应。其中室温、 $100^\circ\text{C}$ 的样品在 $32.9^\circ$ 处存在衍射峰,据分析应该为衬底硅片(200)的消光峰。随着衬底温度的提高,衍射峰强度逐渐增强,表明薄膜结晶性有所提升。

[0138] 如图14所示,衬底室温条件下沉积的样品表面颗粒呈现疏松多孔的橘子皮状组织。随着衬底温度升高至 $100^\circ\text{C}$ ,晶粒生长外,孔洞逐渐消失,薄膜结构较为致密。这主要是由于衬底温度的提升,薄膜中Ag原子获得能量而迁移,促使晶粒长大,晶粒之间的空洞变小,薄膜的致密性得到明显改善。但随着衬底温度进一步升高,Ag薄膜表面颗粒发生团聚,析出形成分散在薄膜表面的金属小球。当衬底温度达到 $400^\circ\text{C}$ 时,薄膜表面出现裂纹。与室温沉积的金属Ag薄膜不同,当温度超过 $100^\circ\text{C}$ 后,沉积的Ag薄膜表面发白,这或许是由于薄膜表面的Ag颗粒散射效应。图15为不同衬底温度条件下制备Ag薄膜的太阳光反射率,可以看出衬底温度 $100^\circ\text{C}$ 时,制备的薄膜太阳光谱反射率最高,可以达到 $\sim 99\%$ 。

[0139] 实验例6光学介质层 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的制备

[0140]  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜具有良好的物理和化学性质,机械强度高、化学性质稳定、耐磨性高、绝缘性好以及良好的光学特性,因此被广泛应用于光学薄膜领域。F-P谐振腔结构中的吸收效应与电磁波在共振腔内多次往返造成的相位延迟有关。实验研究了不同 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜厚度对热控器件性能的影响。图16是不同 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜厚度的多层膜结构器件截面SEM形貌图。利用SEM测量多层薄膜的厚度,溅射时间为3h、4h和5h的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜厚度分别为 $\sim 1.02\mu\text{m}$ 、 $\sim 1.46\mu\text{m}$ 和 $\sim 1.72\mu\text{m}$ 。图17(a)为不同厚度 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的太阳光谱反射率曲线,可以看出随着 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 厚度的增加,Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 多层膜结构的太阳光反射性能逐渐减弱,尤其是可见光波段的反射性能衰弱明显。如图17(b)所示,不同厚度 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的多层膜结构太阳光反射率分别为:98.5%(3h)、95.3%(4h)和92.7%(5h)。根据实验例2的模拟结果,应选择1500nm厚度的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜。

[0141] 实验例7Si/Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{VO}_2$ 多层膜及 $\text{VO}_2$ 厚度对其性能的影响

[0142] 根据课题组之前的研究工作,采用直流反应溅射方法结合快速热处理工艺在Si/

Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多层膜表面制备VO<sub>2</sub>薄膜,实验研究了不同VO<sub>2</sub>薄膜厚度对热控器件性能的影响,图18为VO<sub>2</sub>多层膜结构器件的截面SEM形貌图。溅射时间为5min、10min、15min、30min的VO<sub>2</sub>薄膜厚度分别为~27nm、~59nm、~73nm和~130nm。溅射速率与课题组之前实验研究的结果相符合。

[0143] 图19为Si/Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/VO<sub>2</sub>多层膜结构的XRD测试数据。在~28°位置出现了绝缘态M<sub>1</sub>相VO<sub>2</sub>(011)方向的衍射峰以及Ag的(111)和(200)方向位于~38.2°和~44.4°的衍射峰,说明VO<sub>2</sub>和Ag层均为结晶膜。然而,在XRD谱中未观察到Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的衍射峰,只是在15~30°之间存在一个明显的凸起,可以认为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜没有结晶。

[0144] 图20(a)为不同厚度VO<sub>2</sub>多层膜结构的太阳光谱反射率曲线,可以看出随着VO<sub>2</sub>厚度的增加,器件的太阳光反射性能逐渐减弱,这是由于VO<sub>2</sub>具有较强的太阳光吸收能力所导致。如图20(b)所示,不同厚度VO<sub>2</sub>的多层膜结构太阳吸收率分别为:19.1%(5min)、27.5%(10min)、42.9%(15min)和46.3%(30min)。图20(c,d)为不同厚度VO<sub>2</sub>对SRD器件变温发射率谱线和发射率调制的影响。可以看出,VO<sub>2</sub>厚度小于50nm时,SRD的发射率调制幅度Δε随着VO<sub>2</sub>的厚度增加而增加。适当增加VO<sub>2</sub>的厚度可以提高光束在F-P腔中的吸收率。VO<sub>2</sub>厚度大于50nm时,Δε随着VO<sub>2</sub>的厚度增加而减小。高温条件下金属态R相VO<sub>2</sub>具有红外高反射特点,削弱了F-P腔的相干消光的效果,降低吸收率。当VO<sub>2</sub>厚度达到59nm时,Δε最大达到约~0.65。

[0145] 图21为VO<sub>2</sub>溅射10min的多层膜结构随温度渐变的红外发射率谱线,对应图18(b)中的SEM图和图20(c)中溅射样品的发射率数据。可以观察到,在60-70°C范围,SRD器件的发射率迅速增大,温度高于75°C后,发射率基本不再变化。薄膜的高温发射率达到0.91(参比黑体的发射率不低于0.9),低温发射率为0.26,发射率调制达到0.65,表现出良好的热控性能。

[0146] SRD器件的空间服役性能验证

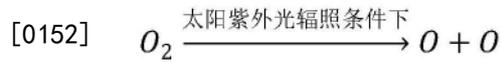
[0147] (1) 空间热环境模拟实验

[0148] 航天器在轨道空间环境运行期间反复进出地球阴影,环境温度交替变化。温度变化范围随着轨道高度、季节和隔热措施的不同有着较大的差别,一般在-150~150°C的范围交替变化。长期的热震动作用会在航天器热控器件结构中产生热应力,使得材料发生疲劳。对于应用于器件的多层膜结构,由于薄膜与薄膜之间存在热膨胀系数差,热应力值随着使用温度和温度差值得增大而增大。当热应力最够大时,器件可能会产生微裂纹。因此,需要观察样品抗循环热震的能力。

[0149] 图22(a)为循环热震实验的装置:热台和液氮保温罐。实验时,将实施例1制备的具有Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/VO<sub>2</sub>薄膜结构的SRD器件放入液氮中急速降温至-196°C并保持30s,取出样品迅速放入加热至150°C的热台上,急速升温。图22(b,c)为经热震循环20次后的样品实物,肉眼观察样品表面无明显变化。图22(d,e)为热震实验前后SRD器件表面SEM图像,可以观察到样品经热震处理后,薄膜表面产生了些许微裂纹。这是由于各层薄膜在温度急速变化中产生的热应力所导致。图23是热震实验前后SRD器件的太阳光谱反射光谱,可以观察到热震实验前后SRD器件的太阳光谱反射性能没有明显变化。结果表明,SRD器件经热震实验无脱落现象,对器件性能基本无影响,具有良好的耐热震性能。

[0150] (2) 空间原子氧环境模拟实验

[0151] 航天器在高度180-650公里的近地轨道(low Earth orbit,LEO)中,由于处于高真空状态,氧原子与其他粒子发生作用的概率极小,因此可以维持较高浓度的原子氧。原子氧的含量高达80%,是LEO环境气体的主要组分。氧分子( $O_2$ )在太阳紫外辐照条件下形成两个独立的氧原子(O):



[0153] 原子氧是最具活性的气体粒子之一,由于航天器常以8km/s的速度在原子氧环境中飞行,因此粒子高速轰击航天器表面。这会对航天器表面热控材料造成严重的侵蚀作用。对于长期工作在低轨上的航天器,由于距离地球的大气层较近,空间原子氧浓度较大,需要特别注意表面热控材料在原子氧环境中的服役能力。 $VO_2$ 中钒离子为+4价,易被氧化为+5价离子,形成 $V_2O_5$ 。 $V_2O_5$ 没有热致变色性能,会导致器件失效。因此研究原子氧对 $VO_2$ 基智能辐射器件的耐原子氧稳定性对其在航天器热控器件上的应用是至关重要的。此外,原子氧对于器件整体的太阳光吸收率也会有极大的影响。为此与中国空间技术研究院合作开展了地面模拟原子氧环境的实验。原子氧模拟实验按照国军标GJB 2502.9-2015标准,《航天器热控涂层试验方法第9部分:原子氧实验》。原子氧能量为 $5\text{eV} \pm 0.5\text{eV}$ ,原子氧通量为 $5.0 \times 10^{15} \text{atom/cm}^2 \cdot \text{s}$ 原子氧总剂量:  $3.6-3.9 \times 10^{21} \text{atom/cm}^2$ 。图24为原子氧环境模拟实物图。

[0154] 图25(a)为原子氧空间环境模拟实验前后无防护层SRD器件太阳光谱反射率对比,可以看出在空间原子氧模拟环境下,无保护膜的智能辐射热控器件(即实施例1制备的具有 $Ag/Al_2O_3/VO_2$ 薄膜结构的SRD器件)的太阳光谱反射率由0.705下降到0.595,结果表明原子氧对于器件整体的反射性能具有较强的损伤能力。如图25(b,c)所示,在实施例1制备的具有 $Ag/Al_2O_3/VO_2$ 薄膜结构表面分别制备有 $Al_2O_3$ 防护膜和 $TiO_2$ 防护膜的样品在原子氧辐照前的太阳反射率分别为0.74和0.78,辐照后的反射率分别为0.67和0.72。结果显示,通过在器件表面制备合适厚度的保护材料,既可以起到增反效果,又可以起到保护器件的目的,如图25(d)所示。

[0155] 图26为原子氧空间模拟实验前后,有、无防护膜的SRD器件的发射率对比。可以看出,未做防护处理的SRD器件在原子氧实验后,在5-15 $\mu\text{m}$ 范围内,室温和90 $^\circ\text{C}$ 的发射率分别为0.51和0.59,几乎完全丧失红外发射率调制性能。沉积防护层对于SRD器件抗原子氧起到良好的保护作用。其中 $TiO_2$ 薄膜对于SRD器件保护效果要优于 $Al_2O_3$ 。原子氧模拟实验后,具有 $TiO_2$ 防护膜的SRD器件在5-15 $\mu\text{m}$ 范围的发射率调制变为 $\sim 0.36$ ,具有 $Al_2O_3$ 防护膜的SRD器件变为 $\sim 0.17$ 。

[0156] 以上所述的实施例仅是对本发明的优选方式进行描述,并非对本发明的范围进行限定,在不脱离本发明设计精神的前提下,本领域普通技术人员对本发明的技术方案做出的各种变形和改进,均应落入本发明权利要求书确定的保护范围内。

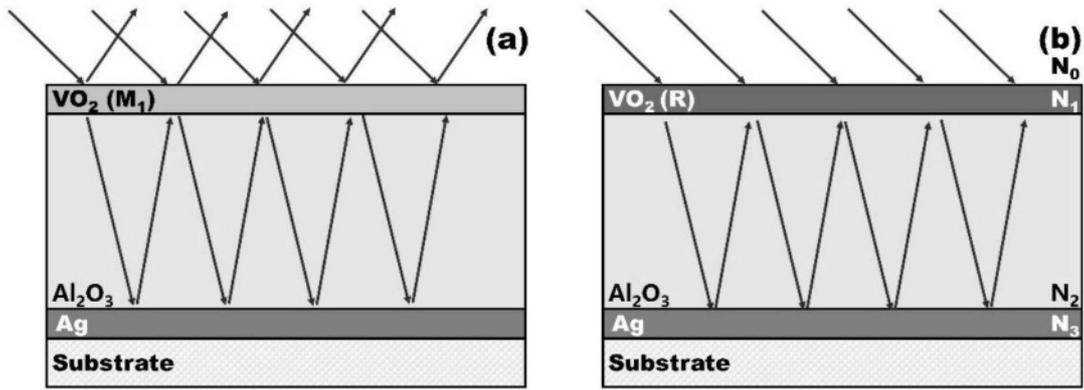


图1

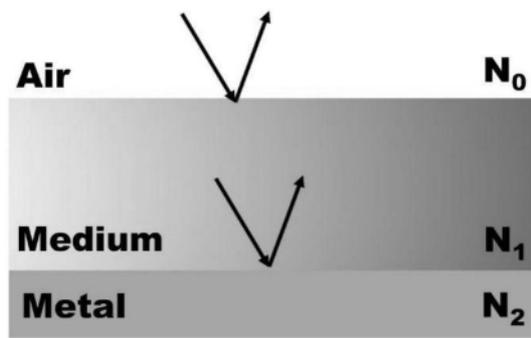


图2

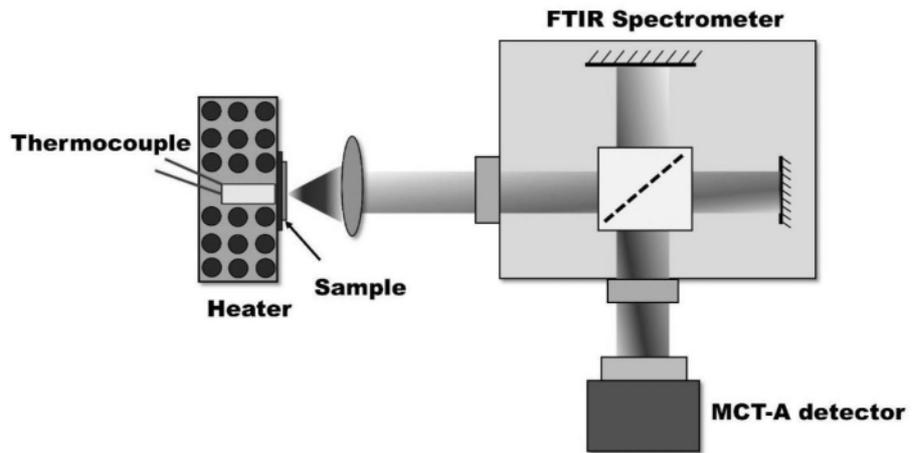


图3

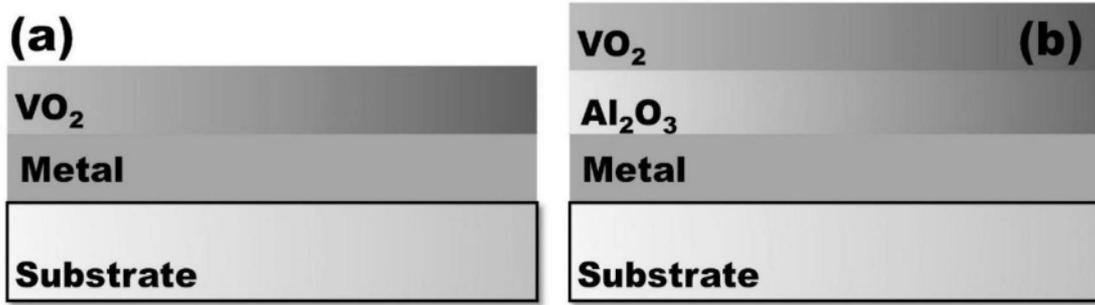


图4

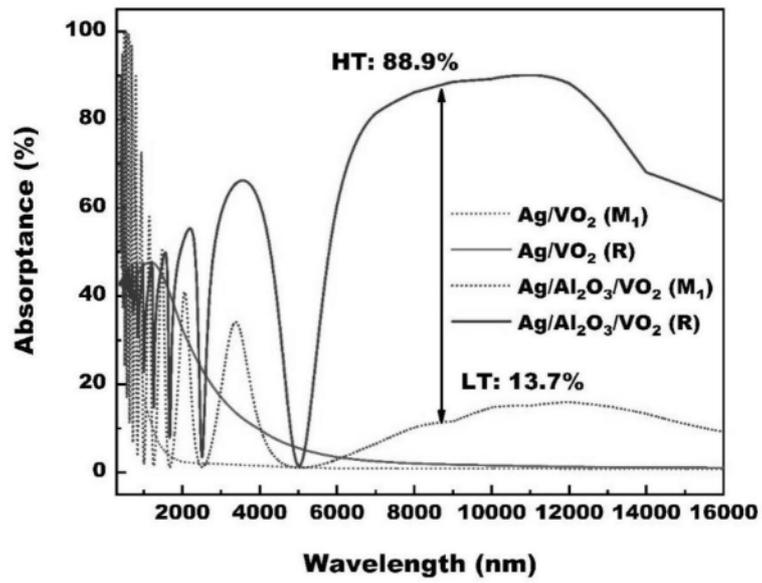


图5

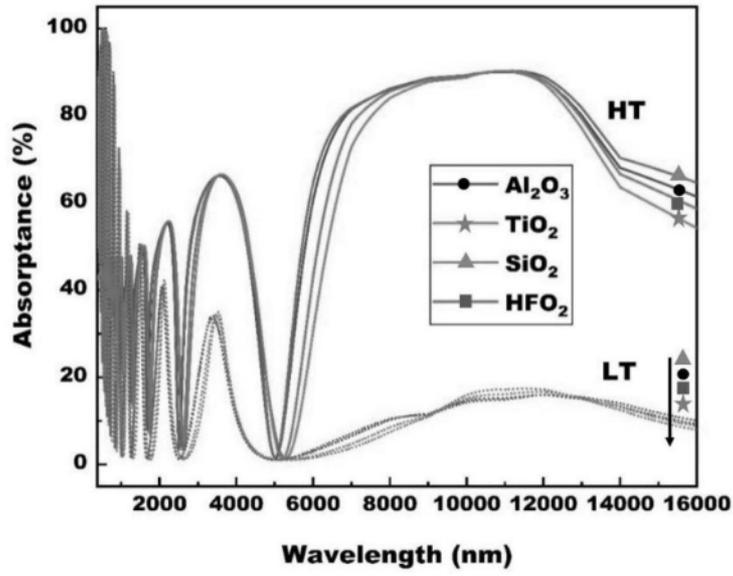


图6

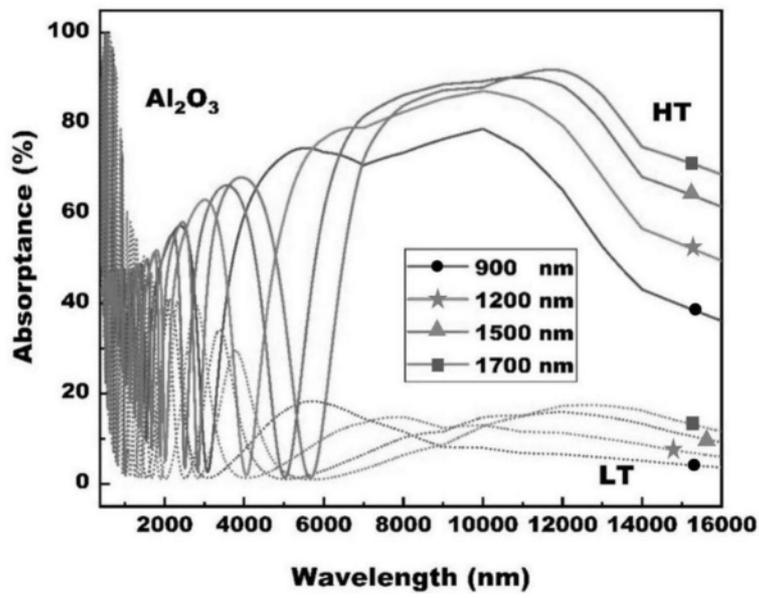


图7

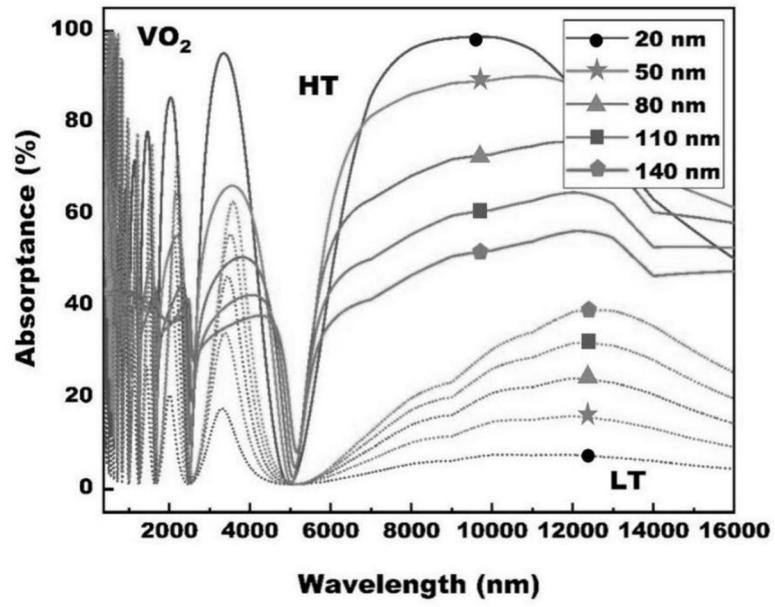


图8

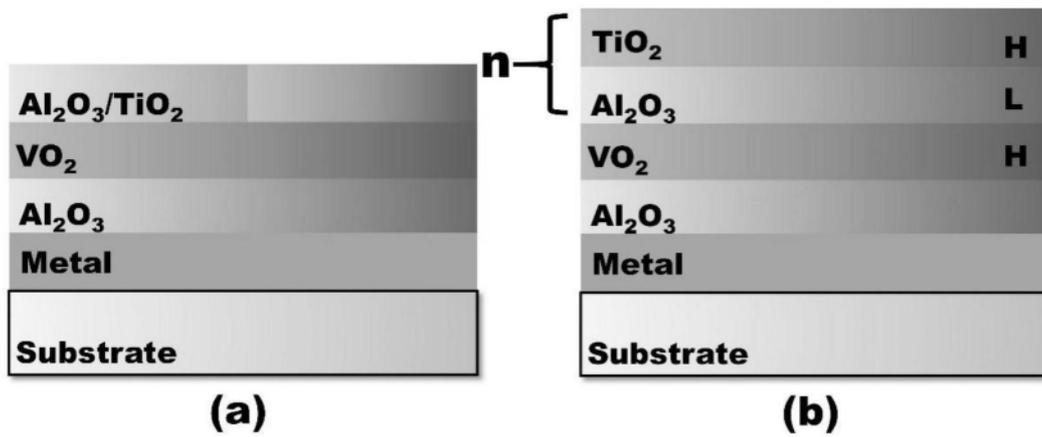


图9

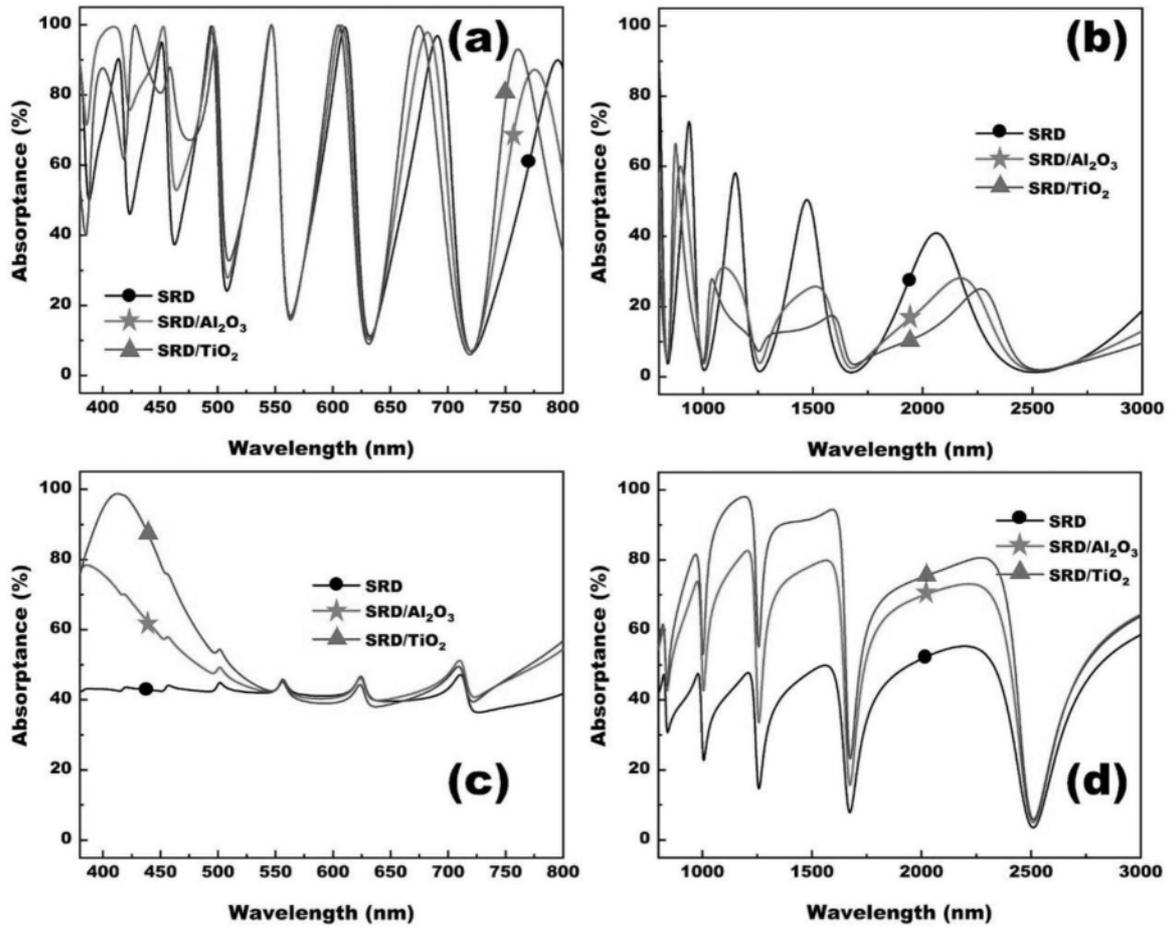


图10

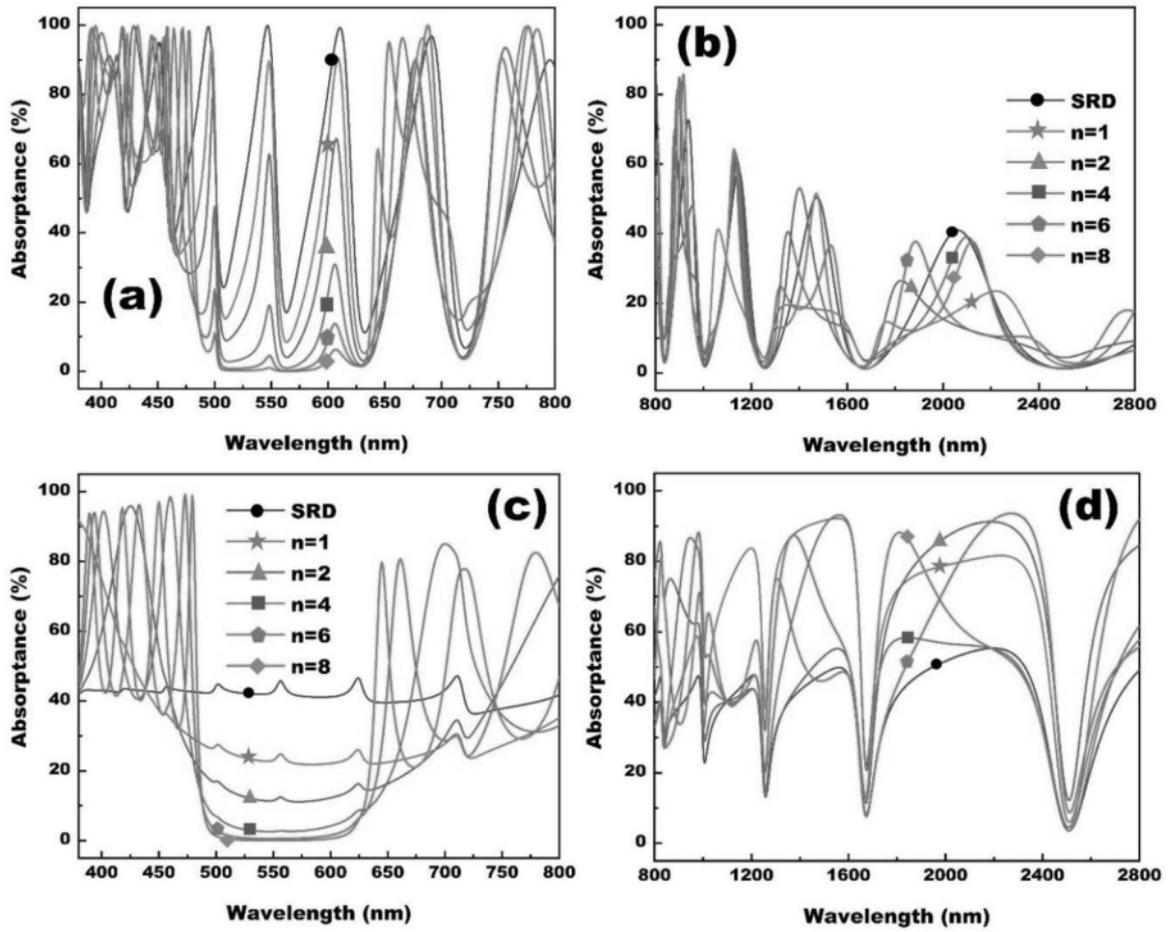


图11

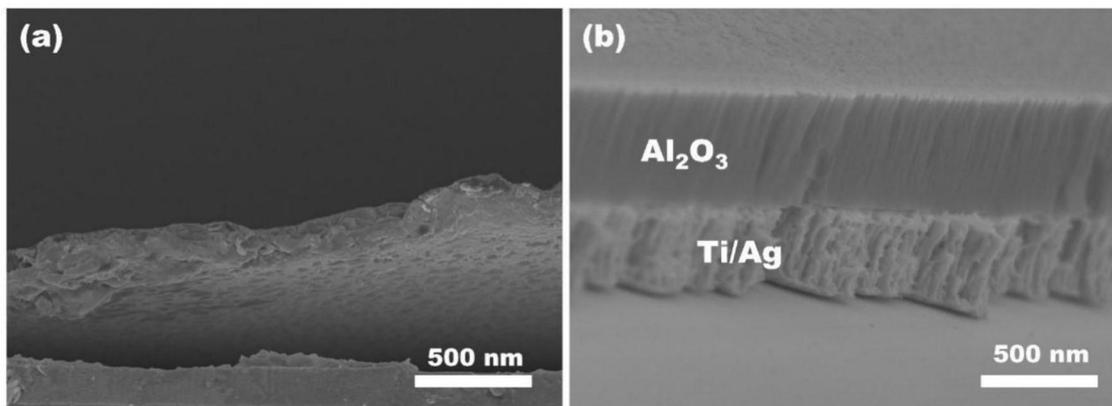


图12

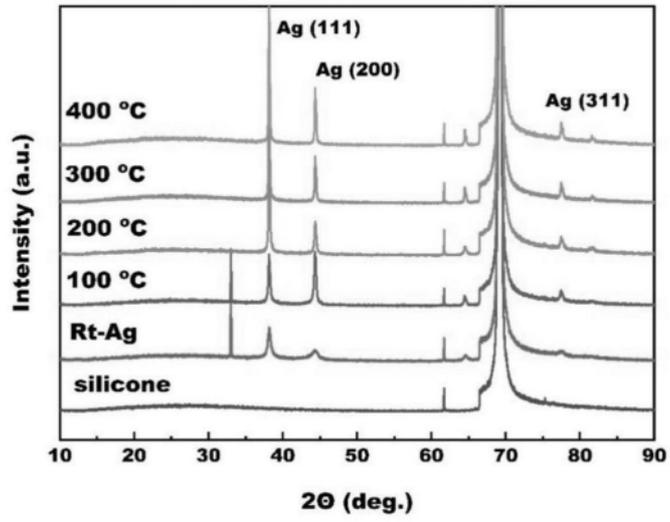


图13

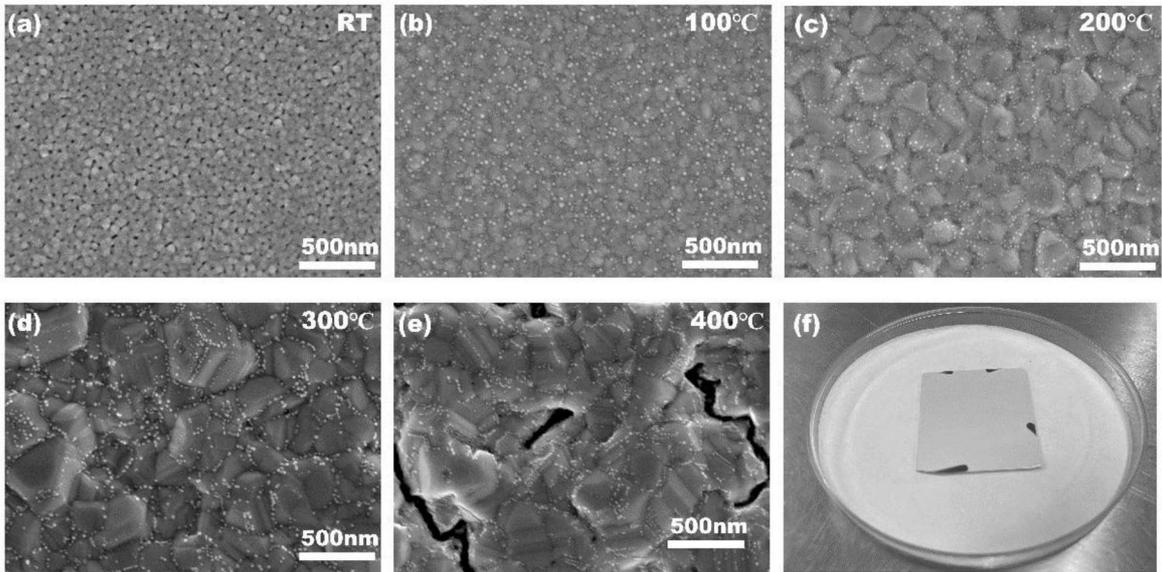


图14

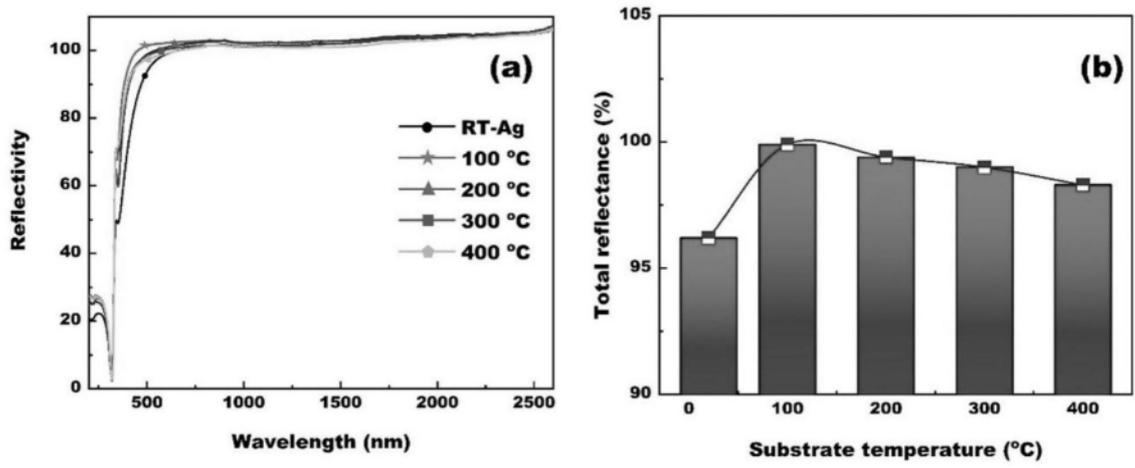


图15

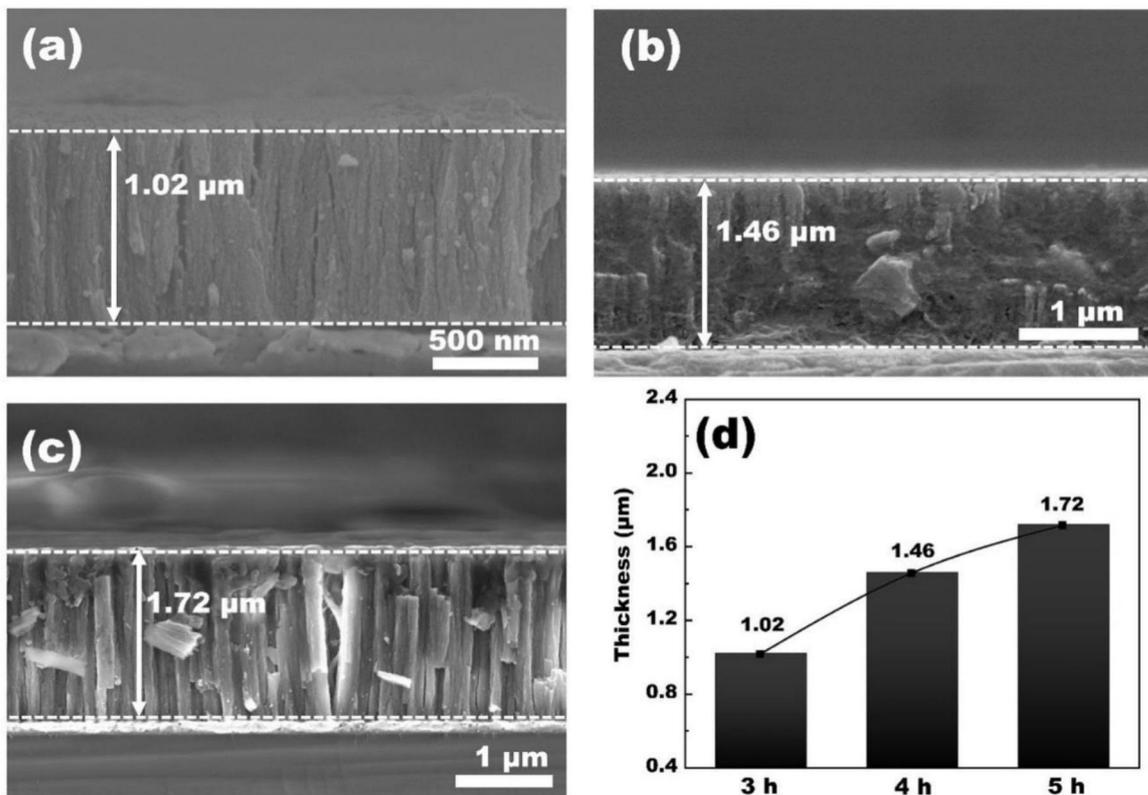


图16

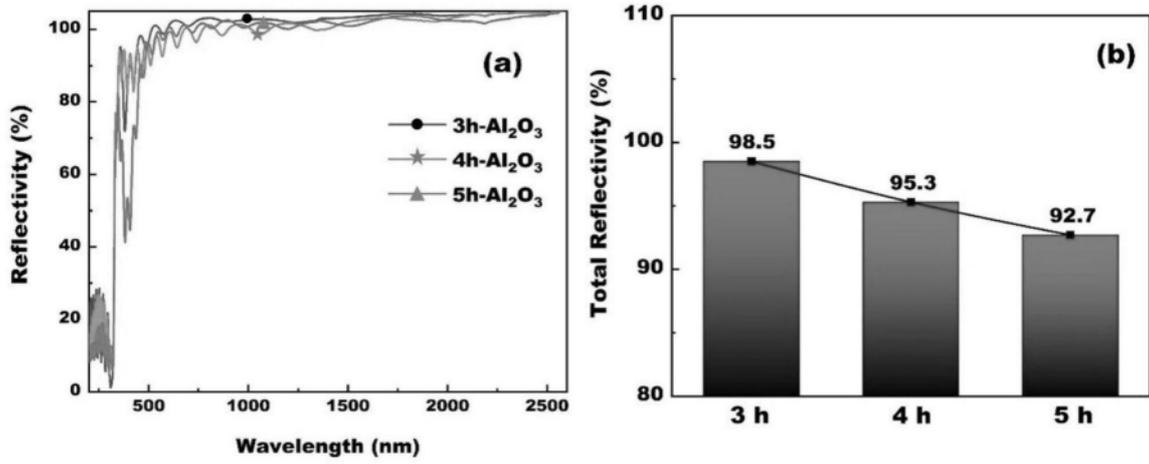


图17

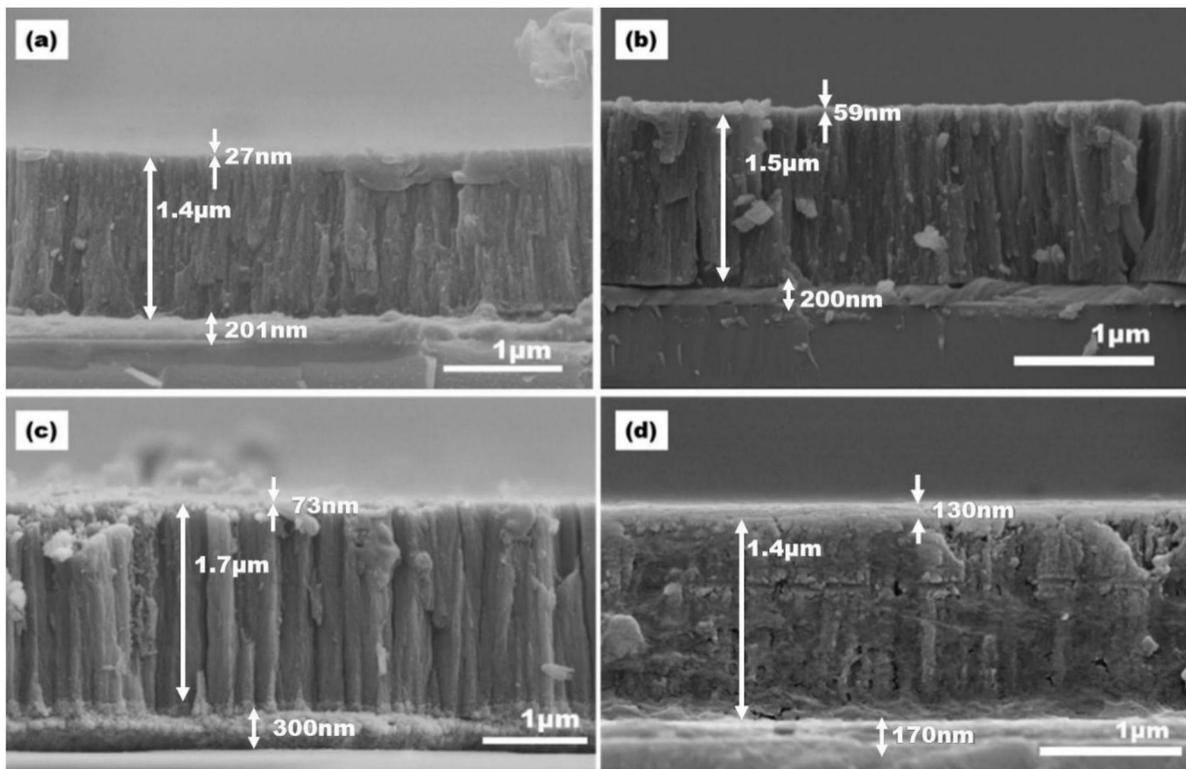


图18

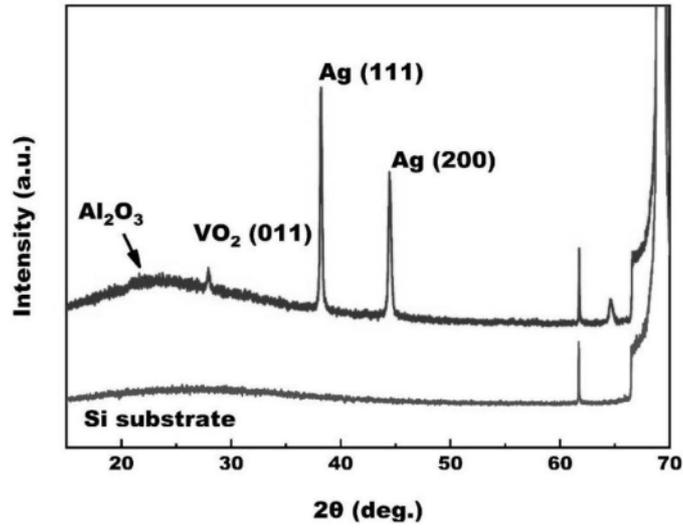


图19

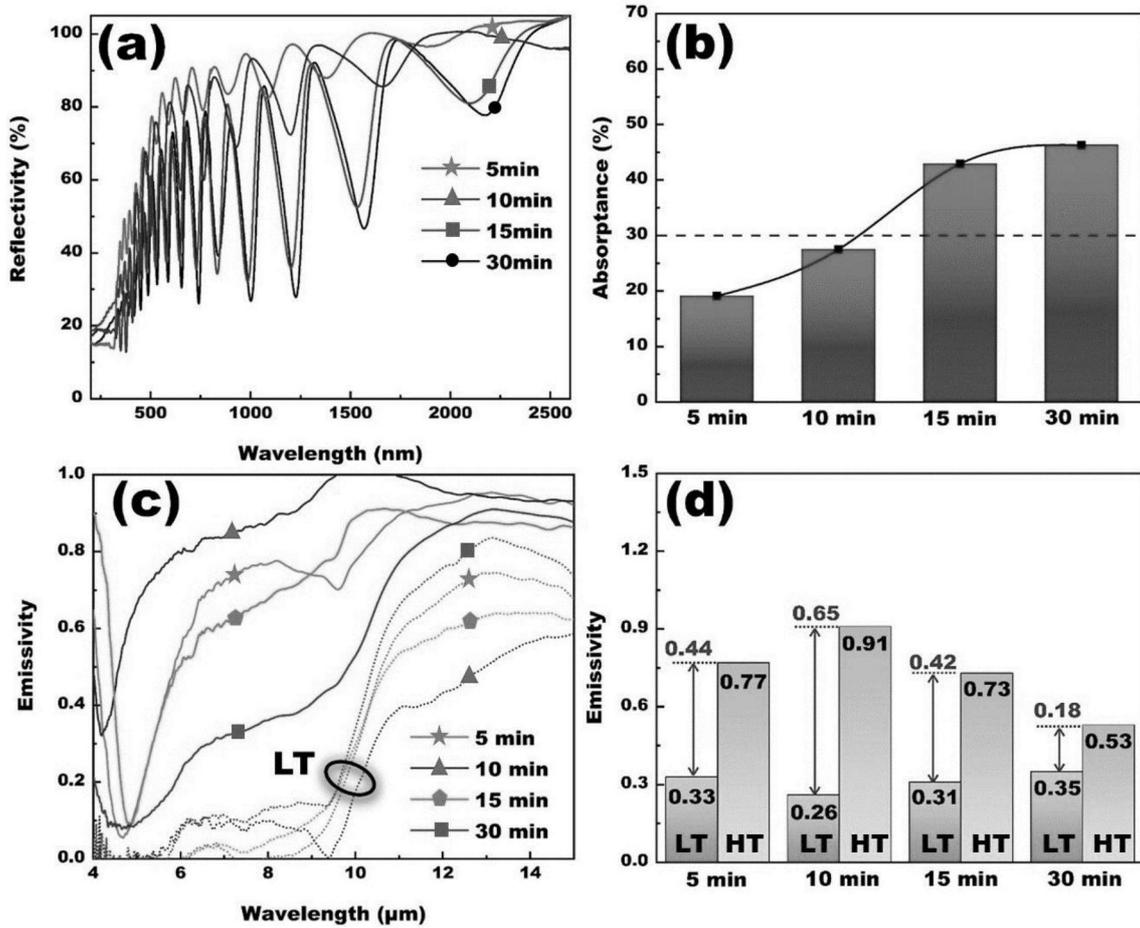


图20

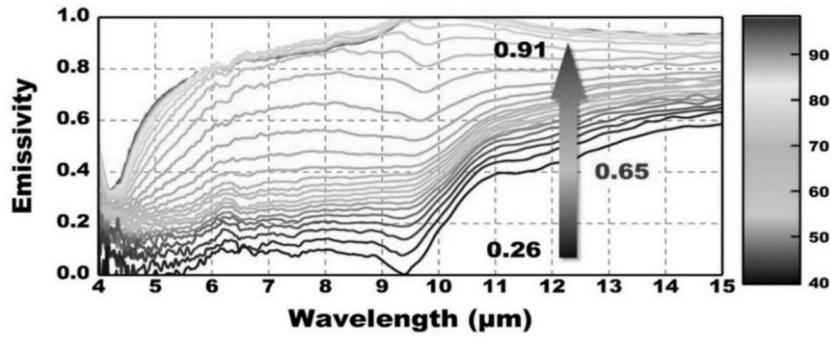


图21

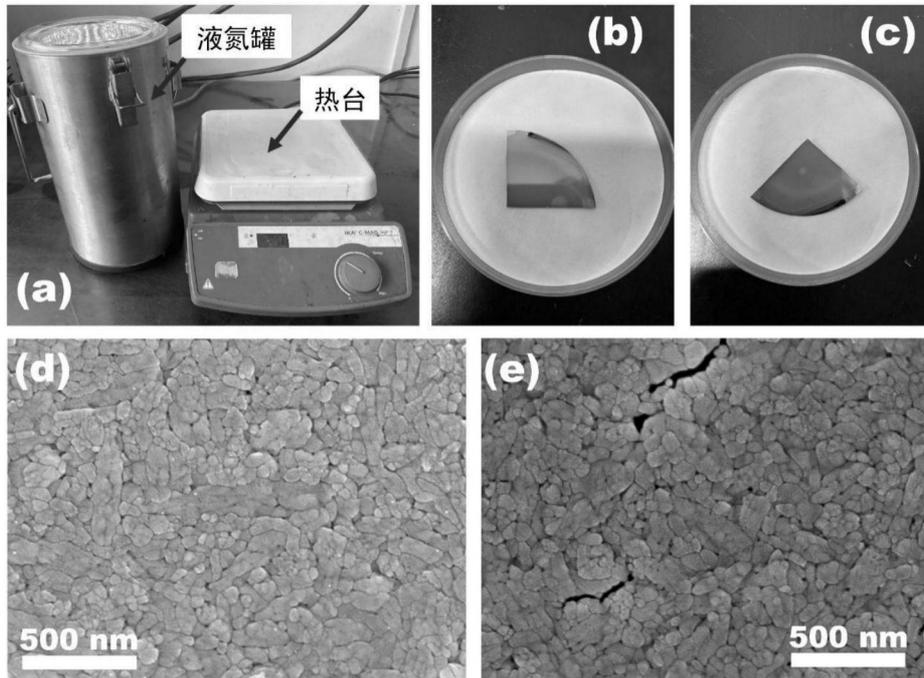


图22

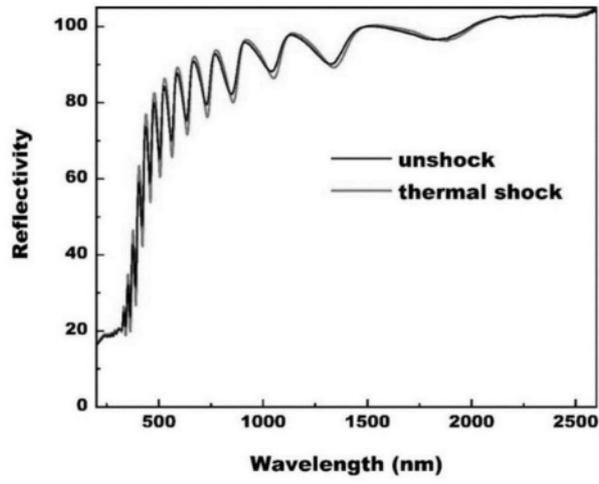


图23

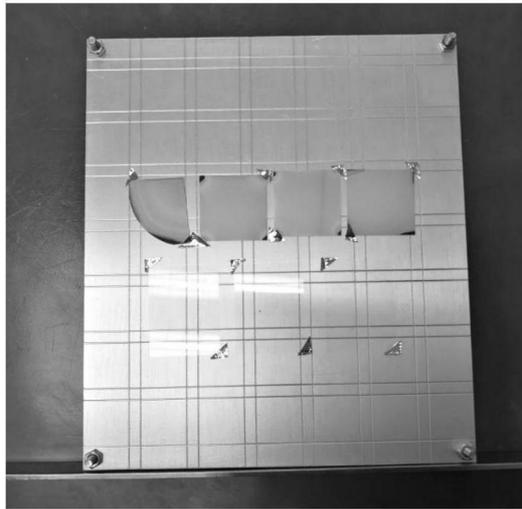


图24

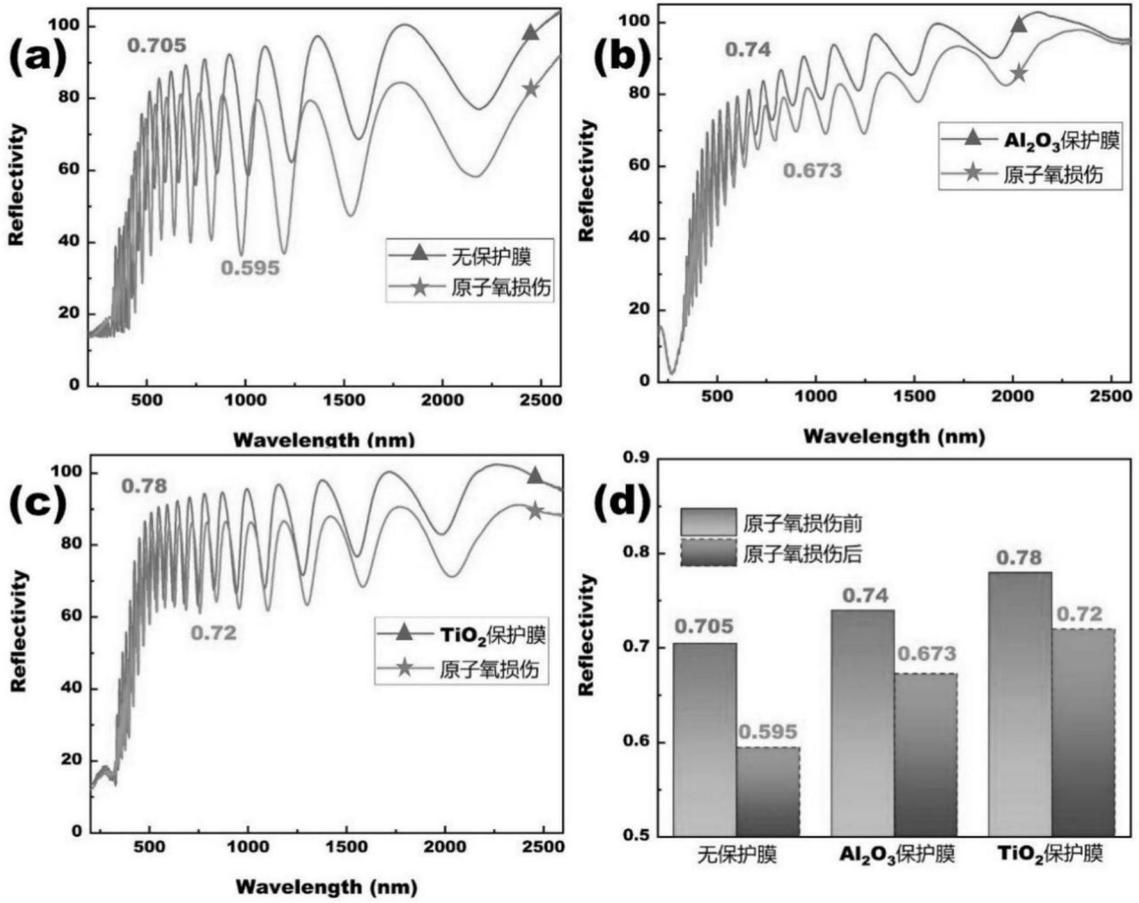


图25

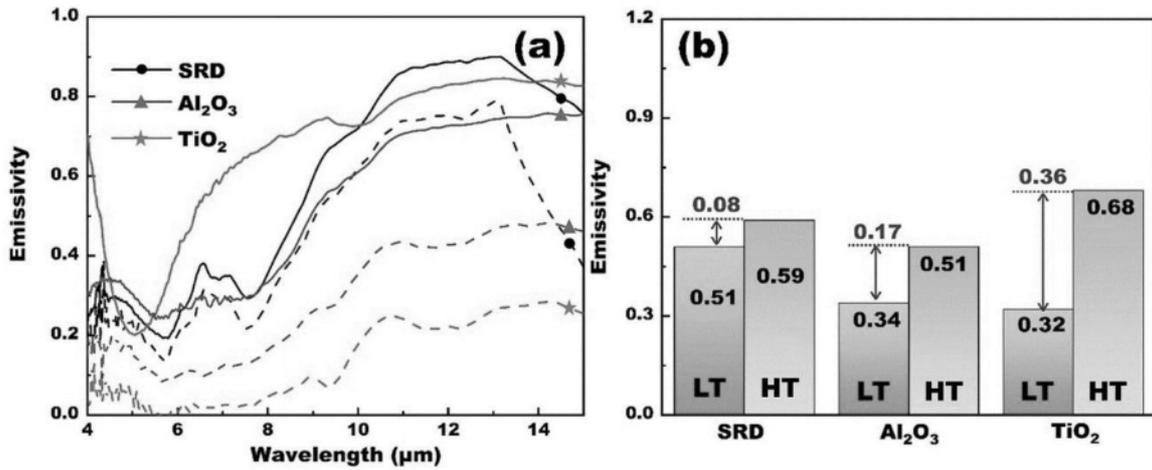


图26