

基于二氧化钒的辐射率可调涂层设计

闫璐¹ 王孝¹ 曹韞真¹ 沈自才²

(1 中国科学院上海硅酸盐研究所,上海 201800)

(2 北京卫星环境工程研究所,北京 100094)

文 摘 设计了基于VO₂的非对称FP腔薄膜结构的智能热控涂层,并应用光学模拟计算的方法研究了不同膜层厚度对薄膜结构辐射率的影响,以及辐射率随角度的变化规律。计算结果表明,当相变层VO₂层的厚度从15 nm增至120 nm时,薄膜结构的辐射率变化 $\Delta\varepsilon$ 先增加再减小,VO₂厚度为50 nm时, $\Delta\varepsilon$ 达到最大,约为0.6。介质层HfO₂的厚度主要影响多层薄膜结构的高温吸收带位置,但 $\Delta\varepsilon$ 在HfO₂层厚度为800~1 000 nm,均可达到约0.6的最大值。多层薄膜结构在0°~70°,仍保持明显的辐射率变化, $\Delta\varepsilon$ 在0.4以上。

关键词 智能热控涂层,二氧化钒,模拟计算

中图分类号:TB34

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.03.005

Structure Design of VO₂-Based Multilayer Structure With Tunable Emittance

YAN Lu¹ WANG Xiao¹ CAO Yunzhen¹ SHEN Zicai²

(1 Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(2 Beijing Institute of Spacecraft Environment Engineering, Beijing 100094)

Abstract In present study, a multilayer structure comprised of VO₂ layer was designed to achieve tunable emittance based on the principle of asymmetric Fabry-Perot (FP) cavity. Influence of thickness of different layers constituting the multilayer structure on its emittance property and the angle dependence of the emittance were investigated using the method of optical simulation computation. It is found that the variation of the emittance $\Delta\varepsilon$ increased first and then decreased with the thickness of VO₂ increasing from 15 nm to 120 nm and the $\Delta\varepsilon$ reached a maximum at 50 nm of VO₂ film. While the thickness of HfO₂ layer influenced the position of absorption band of the multilayer structure and the $\Delta\varepsilon$ remained around the maximum of 0.6 at the wide range of thickness of HfO₂ from 800 nm to 1 000 nm. The calculation for emittance of the multilayer structure at varied angles indicates that significant $\Delta\varepsilon$ of above 0.4 could be remained in a wide range of angles from 0° to 70°.

Key words Thermal control coating, Vanadium dioxide, Simulation computation

0 引言

为适应未来航天器大范围轨道机动性、多工作模式等要求,航天器的热控系统需要很强的调节能力,使航天器及仪器设备在内、外热负荷都产生剧烈变化的情况下保持在合适的温度范围。相对于一般被动热控措施为主、主动热控措施为辅的热控方案,新的热控设计更多地采取主动的热控措施及技术^[1]。辐射率可调热控涂层可基于热致变色和电致变色材料的相变特

性,实现自身发射率随环境温度变化而改变,调节航天器表面温度,即低温时,涂层的辐射率较低,减少热量辐射损耗;高温时,涂层的辐射率较高,通过热辐射方式散热^[2-5]。随着小卫星和纳米卫星等微型航天器的出现,辐射率可调涂层因其轻质、节能等特点,在航天器热控领域展现出了较好的应用潜力。

VO₂在68℃时发生金属—半导体相变,且相变温度可以通过金属掺杂的方式调节,相变过程中VO₂的

辐射率发生变化,这使其在辐射率可调涂层中有较好的应用前景^[2,6]。但 VO₂ 自身在相变前后的辐射率变化趋势与智能热控涂层的热控需求相反:辐射率随着温度的上升而降低。为实现 VO₂ 在智能热控中的应用,需要合理的薄膜结构设计。

M. Benkahoul 等人^[7] 直接在金属铝基材上制备 VO₂ 薄膜,获得了辐射率可调性能,但其变化率较低,变化值只有 0.22。冯煜东等人^[8] 提出了一种基于 VO₂ 的多层膜方法,通过光学计算可以获得膜层在 VO₂ 相变前后的辐射率,辐射率变化值可达 0.5。但这种薄膜结构膜层数多,薄膜厚度要求精确,制备过程比较复杂。Ali Hendaoui 等人^[9] 提出了一种简单的三层薄膜结构,实现了薄膜结构的高辐射率,薄膜结构在 VO₂ 相变前后辐射率由 0.22 增加至 0.71,辐射率变化达到 0.49,这是应用 VO₂ 获得辐射率可调性能的一种较优结构,但仍需要进一步的研究。

本文设计了基于 VO₂ 的智能热控涂层。薄膜结构分别选择金属银膜作为红外反射层,实现对中红外光的高反射;折射率较高且具有宽波段高透性能的 HfO₂ 薄膜(可达 12 μm)^[10] 作为介质层材料,调节入射光波的光学位相;VO₂ 层为相变层,调节薄膜结构的辐射率变化。应用光学模拟计算的方法,研究了介质层 HfO₂ 层与相变层 VO₂ 层厚度对薄膜结构辐射率的影响,以及辐射率与角度的关系。

1 薄膜结构与辐射率计算

1.1 薄膜结构设计

多层薄膜的结构见图 1。低温时,VO₂ 层为半导体态,在中红外谱段的透过率较高。入射到多层膜的光分别穿过 VO₂ 层、HfO₂ 层,经 Ag 层反射后从多层结构中出射,反射率较高,多层膜表现出低辐射特性。高温时,VO₂ 层相变为金属态,在中红外谱段的光学性能发生显著变化。合理控制 VO₂ 层与 HfO₂ 的厚度可以使多层膜表现出非对称 FP 谐振腔的性能,通过干涉相消作用实现特定波段下反射率最小与吸收率最高。基于上述工作原理,通过光学计算可获得多层薄膜结构在 VO₂ 层相变前后的反射率变化。

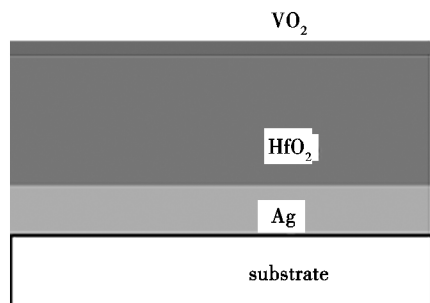


图 1 多层膜结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of multilayered structure

1.2 辐射率计算方法

根据基尔霍夫(Kirchhoff)定律:热平衡条件下,任何物体的辐射力与它对黑体辐射的吸收率之比恒等于同温度下黑体的辐射力,即

$$\alpha(T) = \varepsilon(T) \quad (1)$$

对于入射到表面的辐射:

$$R_\lambda + \alpha_\lambda = 1 \quad (2)$$

式中, R_λ 为表面的反射率。由此:

$$\varepsilon_\lambda = \alpha_\lambda = 1 - R_\lambda \quad (3)$$

依据上述关系,可以根据反射率求出物体的辐射率:

$$\varepsilon = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varepsilon_\lambda E_{b\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_{b\lambda} d\lambda} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (1 - R_\lambda) E_{b\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_{b\lambda} d\lambda} \quad (4)$$

式中, $E_{b\lambda}$ 为温度 T 时黑体的单色辐射力,光谱计算范围取 2.5~25 μm。

2 薄膜结构辐射率模拟计算

2.1 计算原理

应用光学中有效界面方法计算膜层的反射率(图 2)。

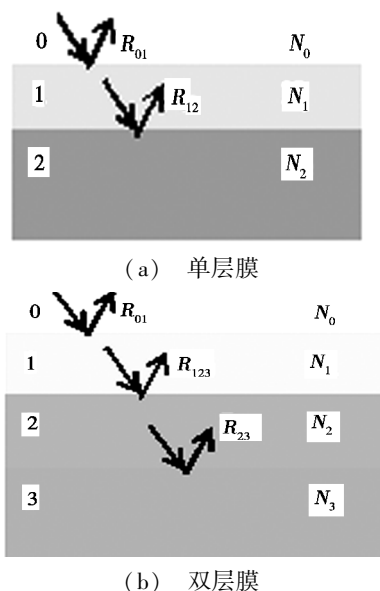


图 2 单、双层膜反射率计算示意图

Fig.2 Schematic diagrams of reflection of single layer and bilayer structure

如图 2(a) 所示,膜层系统共有 3 种不同光学常数的介质 0、1、2,对应的光学常数(可为复数)分别为 N_0 、 N_1 、 N_2 ,界面反射系数分别表示为 R_{01} 、 R_{12} 。膜层反射系数

$$R = \frac{R_{01} + R_{12} e^{2i\beta_1}}{1 + R_{01} R_{12} e^{2i\beta_1}} \quad (5)$$

式中

$$R_{pq} = \frac{N_p - N_q}{N_p + N_q} \quad (6)$$

$$\beta_i = \frac{2\pi}{\lambda} N_i d_i \cos\theta_i \quad (7)$$

当系统中薄膜的层数增加时,可将界面 12 与界面 23 等效成一个界面,用等效界面的反射系数 R_{123} 来代替 R_{12} ,其中

$$R_{123} = \frac{R_{12} + R_{23}e^{2i\beta_2}}{1 + R_{12}R_{23}e^{2i\beta_2}} \quad (8)$$

当反射率为 0 时,可以实现完全吸收,即 $|R_{123}|^2 = 0$ 。由于

$$1 + R_{01}R_{123}e^{2i\beta_1} \neq 0 \quad (9)$$

因而

$$R_{01} + R_{123}e^{2i\beta_1} = 0 \quad (10)$$

即向量 R_{01} 与 $R_{123}e^{2i\beta_1}$ 应满足模相等,且方向相反:

$$|R_{01}|^2 = |R_{123}|^2 e^{-4\pi n_1 d_1/\lambda} \quad (11)$$

$$\psi_{123} + 4\pi n_1 d_1/\lambda - \psi_{01} = (2m + 1)\pi \quad (12)$$

式中, ψ_{123} 与 ψ_{01} 分别为反射系数 R_{123} 与 R_{01} 的位相。从上述二式可以看出,反射位相的变化主要包括界面位相变化 ($\psi_{123} - \psi_{01}$) 与传播位相变化 ($4\pi n_1 d_1/\lambda$) 两部分组成,为实现干涉相消,位相变化需满足 π 的奇数倍。

对于典型的非对称 FP 腔,即类似图 2(b) 的三层结构,中介质层的光学厚度为特定波段的 1/4,反射系数位相的变化主要来源于传播位相变化,约为 π ,即实现干涉相消,反射率最低。

2.2 薄膜结构计算

采用 2.1 部分的计算公式对图 1 的 3 层膜结构进行计算。 VO_2 薄膜在中红外波段的光学常数 (N, K) 通过椭圆偏振光谱仪测出,其中 VO_2 薄膜通过反应溅射方法制备^[11], HfO_2 层和 Ag 层的光学常数参考文献^[10]、^[12]中数据。利用光学计算软件 Essential Macleod,模拟计算不同厚度 VO_2 层与 HfO_2 层对反射率的影响。

图 3 为多层薄膜结构随 VO_2 层与 HfO_2 层厚度变化的变温反射率模拟计算曲线。可以看出,在 VO_2 层热致相变前后,多层薄膜结构在中红外波段的反射率变化明显。 $T < T_c$ (T_c 为 VO_2 的相变温度) 时,多层膜表现出较高的反射率,其中 VO_2 层的厚度对反射率影响不大,而 HfO_2 层厚度的增加使反射率略微减小,这主要源于 HfO_2 自身在 λ 为 14.6 与 19.8 μm 处的晶格振动吸收。当 $T > T_c$ 时, VO_2 相变为金属态,膜层表现为半透明金属层,此时整个薄膜结构表现为非对称 FP 谐振腔的性能,即在干涉相消作用下实现波长为 6 μm 左右的最大吸收,对应于 800 nm HfO_2 光学厚度的 1/4 波长干涉相消,使得反射率较低。从模拟计算的反射率曲线[图 3(a)] 可以看出, VO_2 层厚度

直接决定了多层薄膜结构的反射与吸收性能。当 VO_2 层厚度为 15 ~ 50 nm 时,多层薄膜结构在 6 ~ 10 μm 处实现反射率最低,适当增加 VO_2 厚度可以宽化吸收带,增加吸收。吸收带的位置对应于 80°C 黑体辐射强度的最大值附近(约为 8.2 μm),可获得较大的辐射率。但当 VO_2 厚度为 50 ~ 120 nm 时,其反射率增加,薄膜结构的干涉相消效果减弱,反射率增加,吸收带变得不明显。从图 3(b) 中高温反射率曲线可以看出, HfO_2 层在多层薄膜中作为介质层,其厚度决定了谐振腔结构吸收带的位置。根据式(12), HfO_2 介质层的光学厚度调整光在薄膜结构中的传播位相变化,满足 $m\lambda_0/4$ 的光学厚度条件的波长的光束将实现干涉相消。所以,当增加 HfO_2 的厚度时,吸收带的位置向长波段方向移动。根据式(4) 辐射率的计算方法,吸收带位置将对多层膜的辐射率产生影响。

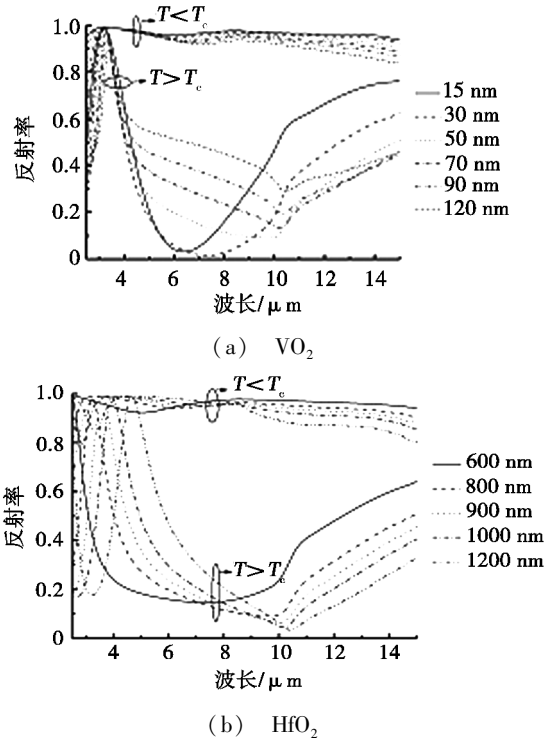
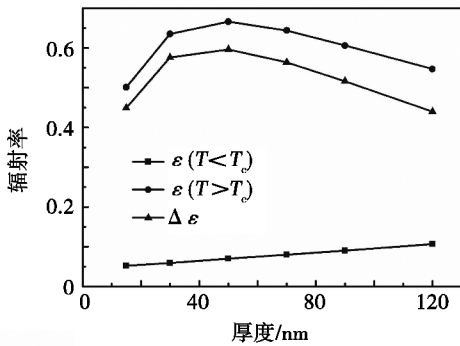


图 3 VO_2 及 HfO_2 层的多层膜高低温反射率计算曲线
Fig.3 Calculated reflection curves for multilayer structure with VO_2 and HfO_2

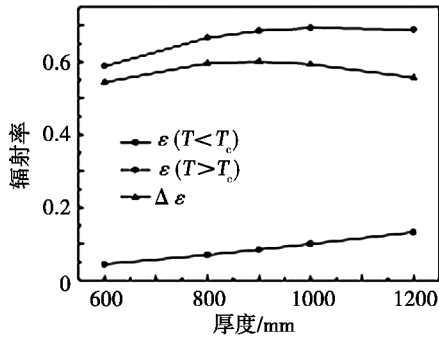
2.3 辐射率计算结果

图 4 为应用公式(4) 计算图 3 中薄膜结构的高温辐射率 $\varepsilon(T > T_c)$ 、低温辐射率 $\varepsilon(T < T_c)$ 、辐射率变化幅度 $\Delta\varepsilon$ 随 VO_2 及 HfO_2 厚度变化曲线。当 VO_2 厚度小于 50 nm 时,薄膜结构的辐射率变化 $\Delta\varepsilon$ 随 VO_2 厚度增加而增加;当 VO_2 厚度大于 50 nm 时, $\Delta\varepsilon$ 随 VO_2 厚度增加而减小;当 VO_2 厚度为 50 nm 时, $\Delta\varepsilon$ 最大可达约 0.6[图 4(a)]。 HfO_2 层厚度影响薄膜结构的吸收带的位置,但由于辐射率计算为较宽光谱范围

内的积分运算,故 $\Delta\varepsilon$ 在 HfO_2 层厚度为 800 ~ 1 000 nm 均可达到约 0.6 的最大值。



(a) VO_2



(b) HfO_2

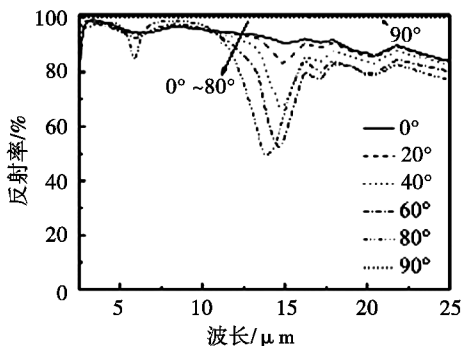
图4 多层膜的高低温度辐射率随 VO_2 及 HfO_2 厚度变化曲线

Fig.4 Variations of emittance of the multilayer structure at low temperature and high temperature as the thicknesses of VO_2 layer and HfO_2 layer change, respectively

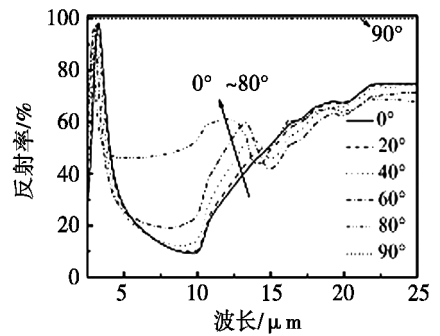
2.4 定向辐射率随角度的变化

2.2 和 2.3 部分模拟计算使用的反射率为法向反射率,计算所得的辐射率均为法向辐射率。为进一步探讨薄膜结构在其上方半球空间中的辐射能,需计算其在不同角度下的辐射率变化。

图5 为不同入射角度下多层膜的反射率模拟结果。该多层膜由 200 nm Ag 层、800 nm HfO_2 层以及 50 nm VO_2 层组成。入射角度为入射方向与薄膜结构法线的夹角,当入射角为 0° 时,反射率为法向反射率。



(a) $T < T_c$



(b) $T > T_c$

图5 多层膜结构在 $T < T_c$ 及 $T > T_c$ 时的模拟反射率曲线
Fig.5 Calculated reflectance spectra of a multilayer structure at $T < T_c$ and $T > T_c$

可以看出,当 VO_2 薄膜处于低温半导体态时,多层膜的辐射率随着入射角的增加而逐渐降低;当 VO_2 薄膜处于高温金属态时,多层膜结构的辐射率随着入射角的增加而逐渐增大。

根据反射率模拟曲线计算的辐射率变化见图6。当 $T < T_c$ 时,多层膜的辐射率随入射角变化不明显。当 $T > T_c$ 时,入射角度对多层膜辐射率的影响可分为两个不同区域: $0^\circ \sim 70^\circ$,多层膜的辐射率变化较小,由 0.67 逐渐降为 0.57; $70^\circ \sim 90^\circ$,多层膜的辐射率随角度的增加而迅速降至 0。比较相变前后辐射率的调控幅度 $\Delta\varepsilon$ 随入射角的变化规律可以看出,在 $0^\circ \sim 70^\circ$, $\Delta\varepsilon$ 由 0.6 逐渐降至 0.4;在 $70^\circ \sim 90^\circ$, $\Delta\varepsilon$ 迅速降至 0。上述的分析表明,在 $0^\circ \sim 70^\circ$,薄膜结构的定向辐射率变化幅度 $\Delta\varepsilon$ 的降低不明显,与法向辐射率变化值相差较小,因而膜层结构在 VO_2 相变前后的半球辐射率变化仍将比较显著。

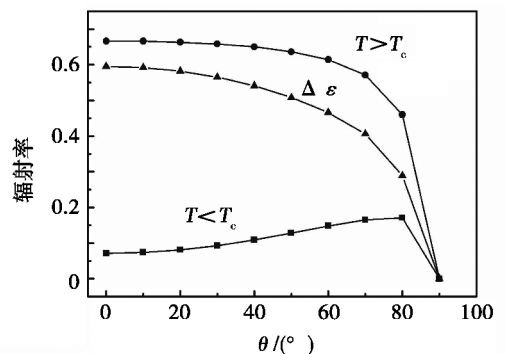


图6 多层薄膜结构的辐射率在 $T < T_c$ 与 $T > T_c$ 时随入射角变化的计算结果

Fig.6 Calculated emittance of multilayer structure at $T < T_c$ and $T > T_c$ with incident angle

3 结论

设计了基于 VO_2 非对称 FP 谐振腔薄膜结构的智

能热控涂层。在 VO_2 相变前后,薄膜结构可实现辐射率可调性能。计算结果表明:

(1) VO_2 层与 HfO_2 层厚度对薄膜结构的低温反射率影响较小;

(2) 当相变层 VO_2 层的厚度从 15 增至 120 nm 时,薄膜结构的辐射率变化幅度 $\Delta\varepsilon$ 先增加再减小, VO_2 厚度为 50 nm 时, $\Delta\varepsilon$ 达到最大, 约为 0.6;

(3) HfO_2 层厚度主要影响多层薄膜结构的高温吸收带的位置, 但 $\Delta\varepsilon$ 在 HfO_2 层厚度为 800 ~ 1 000 nm 均可达到约 0.6 的最大值;

(4) 薄膜结构的定向辐射率在相变前后的调控幅度 $\Delta\varepsilon$ 在 $0^\circ \sim 70^\circ$ 的范围内, 与法向辐射率相差不大, 仍保持在 0.4 以上。

参考文献

[1] 徐小平, 麻慧涛, 范含林. 具有强适应性热控技术的概念研究[C]. 第六届空间热物理会议文集, 桂林, 2003: 12-22.

[2] HENDAOU A, EMOND N, DORVAL S, et al. VO_2 -based smart coatings with improved emittance-switching properties for an energy-efficient near room-temperature thermal control of spacecrafts[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2013, 117: 494-498.

[3] DEMIRYONT H, MOOREHEAD D. Electrochromic emissivity modulator for spacecraft thermal management[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009, 93(12): 2075-2078.

[4] 史建中, 曾一兵, 刘文言. 发射率可调型智能热控涂

层的发展现状[J]. 宇航材料工艺, 2007, 37(5): 1-3.

[5] 陈维春, 李志, 陈新龙. 热致变色涂层技术研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2015, 45(1): 1-4.

[6] WANG X, CAO Y Z, ZHANG Y Z, et al. Fabrication of VO_2 -based multilayer structure with variable emittance[J]. Applied Surface Science, 2015, 344: 230-235.

[7] BENKAHOUL M, CHAKER M, MARGOT J, et al. Thermochromic VO_2 film deposited on Al with tunable thermal emissivity for space applications[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011, 95(12): 3504-3508.

[8] FENG Y D, WANG Z M, MA Y L, et al. Thin film design for advanced thermochromic smart radiator devices[J]. Chinese Physics, 2007, 16(6): 1704-1709.

[9] HENDAOU A, EMOND N, CHAKER M, et al. Highly tunable-emittance radiator based on semiconductor-metal transition of VO_2 thin films[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(6): 1107.

[10] BRIGHT T J, WATJEN J I, ZHANG Z M, et al. Optical properties of HfO_2 thin films deposited by magnetron sputtering: From the visible to the far-infrared[J]. Thin Solid Films, 2012, 520(22): 6793-6802.

[11] WANG X, CAO Y Z, ZHANG Y Z, et al. Fabrication of VO_2 -based multilayer structure with variable emittance[J]. Applied Surface Science, 2015, 344: 230-235.

[12] HASS G. Optical constants of metals, in American Institute of Physics Handbook[M]. New York and London: McGraw Hill Book Company, 1972.