



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

R111:1986

# Utveckling och värdering av selektiva fönsterbeläggningar

Carl-Gustaf Ribbing

R  
Ark

INSTITUTET FÖR BYGGDOKUMENTATION	
Accnr	
Plac	<i>ser</i>

Byggeforskningsrådet

R111:1986

UTVECKLING OCH VÄRDERING AV SELEKTIVA  
FÖNSTERBELÄGGNINGAR

Carl-Gustaf Ribbing

Denna rapport hänför sig till forskningsanslag 821669-8  
från Statens råd för byggnadsforskning till Institutionen  
för teknologi, Uppsala universitet, Uppsala.

## REFERAT

Selektiva fönsterbeläggningar avsedda för energisparfönster har studerats i laboratorieskala. I första hand har beläggningar av tennoxid, silver och titannitrid preparerats och de optiska egenskaperna uppmätts, men även kommersiellt tillgängliga beläggningar har undersökts ifråga om nedbrytningsmekanismer och beräkningar av energispareffekten har utförts.

Tennoxidbeläggningar har tillverkats genom sk pyrolytisk sprayning, dvs en lösning av tennklorid har sprayats mot den heta glasytan. En kemisk reaktion sker, som resulterar i ett mycket hållbart skikt av tennoxid på glaset. Olika dopämnen har prövats, liksom en alternativ teknik att tillföra dopämnena direkt till aerosolen. Den högsta selektiviteten erhöles när ammoniumfluorid användes som dopant. Andelen diffust spritt ljus har uppmätts före och efter poleering samt som funktion av pyrolystertemperatur.

Den tidigare förutsagda selektiviteten hos tunna filmer av titannitrid har bekräftats. IR-reflektansen hos tunna filmer har höjts genom sputtring på värmda glassubstrat. Beräkningar visar att den nära neutrala färgen hos dessa beläggningar kan detaljkontrolleras genom små tillsatser av kol. I detta sammanhang har färgkoordinatberäkningar utförts för saluförda beläggningar i transmission av solljus.

Beräkningar av hur mycket värmebehovet reduceras för en villa med energisnåla fönster har utförts i ett samarbete med LTH varvid programpaketet JULOTTA nyttjats. Energivinsten för ett argonfyllt, selektivt 2-glasfönster har därvid befunnits vara ca 150 kWh/år, m<sup>2</sup> i jämförelse med ett vanligt 2-glasfönster. Denna besparing är klart större än vad som uppnås med ett 3-glasfönster.

Rapporten är en sammanfattning av forskningsarbete utfört av M Bergkvist, M Georgson, T Karlsson, G Ljungdahl, C-G Ribbing, A Roos och E Stenberg. Arbetet har utförts inom avdelningen för Fasta tillståndets fysik vid Institutionen för teknologi vid Uppsala universitet.

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

R111:1986

ISBN 91-540-4652-1

Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm

Liber Tryck AB Stockholm 1986

## INNEHÅLLSFÖRTECKNING

	sid
SAMMANFATTNING	1
1 INLEDNING	3
1.1 Förord	3
1.2 Rapportförteckning	4
2 PYROLYTISKA TENNOXIDFILMER	6
2.1 Variationer av spraykonfigurationen	6
2.2 Effekter av substrattemperaturen	9
2.3 Effekter av olika dopanter	10
3 SILVER- OCH TITANNITRIDFILMER I SELEKTIVA SKIKT	17
3.1 Förbättrad homogenitet hos tunna silverfilmer	18
3.2 Utveckling av selektiva titannitridfilmer	26
4 FÄRGEFFEKTER OCH TRANSMISSION VID SNETT INFALL	32
4.1 Färgkoordinatbestämningar	32
4.2 Transmissionsmätningar vid snett infall	38
5 STABILITET OCH NEDBRYTNINGSMEKANISMER	41
6 INVERKAN PÅ VÄRMEFLÖDET	47
7 SLUTSATSER OCH REKOMMENDATIONER	52
7.1 Slutsatser	52
7.2 Rekommendationer för fortsatt forsknings- och utvecklingsarbete	53
8 REFERENSER	55

*Jag ska måla hela världen lilla Mamma  
full av solsken varje dag  
att det regnar och är grått det gör detsamma  
Du skall solsken i Ditt fönster ändå ha*

B-M. Toje



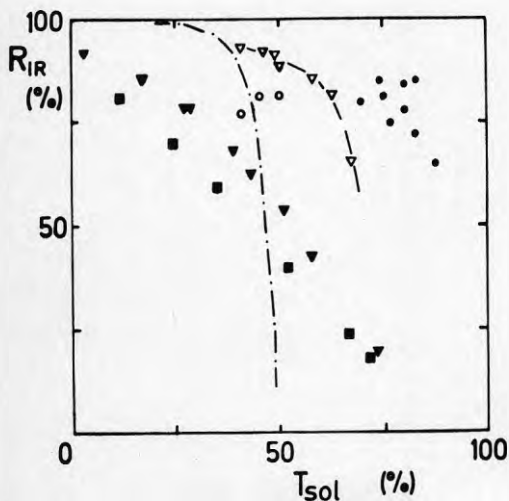
## SAMMANFATTNING

Selektiva fönsterbeläggningar av tennoxid, silver och titannitrid har studerats i laboratorieskala. Tennoxidbeläggning har utförts med pyrolytisk sprayning av tennklorid. Dopning har gjorts direkt till aerosolen vilken eliminerade problem med fällningsreaktioner. Olika dopanter har prövats, varvid den högsta selektiviteten erhöles med ammoniumfluorid. Den diffusa transmittansen är störst i det blåa området. Andelen diffust spritt ljus före och efter polering har uppmätts. Andelen diffust spritt ljus som kvarstår efter polering vid våglängder 350 nm växer från ca 5% till 20% när pyrolystemperaturen ökar från 370 till 470°C.

Tunna silverfilmer har magnetronputtrats vid lågt tryck. Selektiviteten förbättras när trycket reduceras och när plasmat exciteras med rf-energi. De optiska konstanterna har bestämts och bekräftar den förbättrade homogeniteten.

Den tidigare förutsagda selektiviteten hos tunna filmer av titannitrid har bekräftats. IR-reflektansen hos tunna filmer har höjts genom sputtring på värmda substrat. Beräkningar visar att färgen hos det transmitterade ljuset kan kontrolleras genom små tillsatser av kol.

Selektivitetsegenskaperna hos de studerade materialen och de förbättringar som uppnåtts under kontraktperioden sammanfattas i nedanstående diagram över infrarödreflektans vs soltransmission.



Infrarödreflektans vs soltransmission för de beläggningar som speciellt studerats i denna rapport.

- △— Silver, sputtrat
- - - Silver, förångat
- ▼ Titannitrid, 400 °C substrat
- Titannitrid, RT substrat
- Tennoxid,  $NH_4F$ -dopat
- Tennoxid,  $Sb_2O_3$ -dopat

Färgkoordinater för kommersiellt utnyttjade fönstebeläggnings trans-  
mission har bestämts för direktinfallande solljus.

Undersökningar av nedbrytningsmekanismer hos ädelmetallbaserade multi-  
lager vid uppvärmning i luft och vakuum, kondensation av fukt och  
syror har inletts. Under 200<sup>0</sup>C dominerar diffusion, vid högre tempe-  
raturer ger oxidation av koppar snabb reduktion av IR-reflektansen.

Reduktionen av värmebehovet för 2-glasfönster med selektiv beläggning  
och argonfyllning har beräknats till ca 150 kW/m<sup>2</sup>,år i jämförelse  
med vanliga 2-glasisolerrutor.



## 1. INLEDNING

### 1.1 FÖRORD

Denna rapport är avsedd att ge en kortfattad redogörelse för resultaten av BFR-projektet "Utveckling och värdering av selektiva fönsterbeläggningar" (Nr 821669-8), som pågått under perioden 1983-07-01--1986-06-30. Arbetet har utförts inom optiska gruppen tillhörande avdelningen för Fasta tillståndets fysik, Teknikum, Uppsala universitet. Under kontraktstiden har gruppen haft följande medarbetare: civ-ing Mikael Bergkvist, civ-ing Mikael Georgson, tekn dr Thommy Karlsson, civ-ing Gösta Ljungdahl, doc Carl-Gustaf Ribbing, doc Arne Roos och tekn dr Esa Stenberg (Valkonen).

Rapporten kan sägas utgöra en fristående fortsättning på den föregående slutrapporten "Selektiva fönster - möjligheter till energibesparing genom strålningskontroll" (BFR R127:1982). Ambitionen är också i detta fall att rapporten skall vara mer lättillgänglig och kortfattad än de vetenskapliga arbeten från vilka större delen av materialet hämtats. Av denna anledning har detaljerade beskrivningar av mätförfaranden, referenser m.m. utelämnats. Denna information återfinnes i originalarbetena, vilka insänts som bilagor till Bygghörsningsrådet. I den föregående rapporten gavs en beskrivning av den fysikaliska bakgrunden till utnyttjandet av selektiv transmission för att åstadkomma energisnåla fönster, vilken inte upprepas här. I denna rapport medtages däremot (kap 3) vissa nya resultat beträffande övergångsmetallnitrider från undersökningar som finansierats av STU och STUF. De har ur flera synpunkter ett naturligt samband med resultaten för ädelmetallfilmer.

I kapitel 6 redovisas opublicerade resultat från samarbete med prof. Adamson, LU. Under kontraktstiden har fönsterbeläggningar för energihushållning uppmärksamats på marknaden och i den offentliga diskussionen. Detta har inneburit att forskningsgruppen engagerats i mätningar och utvärderingar av kommersiellt tillgängliga fönsterbeläggningar. Trots att dessa undersökningar inte har direkt vetenskapligt nyhetsvärde, har vissa delresultat infogats i sammanhang, där de bedömts vara av intresse, framför allt i kap. 4.

Forskningsgruppen har under kontraktstiden samarbetat med en referensgrupp bestående av dir Dage Käberger (ordf), prof. Bo Adamson och doc Björn Karlsson. Referensgruppen har samlats i Uppsala tre gånger för

att diskutera arbetets uppläggning. I februari 1984 besökte Byggeforskningsrådets vetenskapliga nämnd institutionen, varvid bl a optikgruppens verksamhet presenterades.

## 1.2 RAPPORTFÖRTECKNING

I detta avsnitt förtecknas de originalarbeten på vilka denna rapport baseras. Såvitt det är möjligt är rapporterna ordnade i den följd de behandlas och (den romerska) numreringen användes fortsättningsvis för hänvisning. Inom parentes angives det kapitel i rapporten i vilket materialet huvudsakligen behandlas.

- I. W. Estrada, T. Karlsson, A. Roos  
"Investigation of pyrolytic CdS- and SnO<sub>2</sub>-films"  
UPTEC 83 63 R, Aug. 1983 (Intern rapport, Inst. för teknologi, Uppsala Univ.). (Kap 2)
- II. T. Karlsson, A. Roos, C-G. Ribbing  
"Influence of spray conditions and dopants on highly conducting tin dioxide films"  
Solar Energy Materials 11, 469-478 (1985). (Kap 2)
- III. E. Valkonen, C.G. Ribbing  
"Optical selectivity of thin silver films prepared by rf-assisted dc magnetron sputtering"  
Materials Letters 3, 29-32 (1984). (Kap 3)
- IV. E. Valkonen, C-G. Ribbing  
"Continuity of magnetron sputtered silver films"  
Proc. IPAT Conf. Munich, May 1985, 422 (CEP) (1985). (Kap 3)
- V. E. Stenberg  
"Optical constants of high homogeneity thin silver films"  
UPTEC 85 110 R, Dec 1985. (Kap 3)
- VI. E. Valkonen, C-G. Ribbing, J.E. Sundgren  
"Optical constants of thin silver and titanium nitride films"  
Proc. SPIE, Vol. 524 (1986). (Kap 3)
- VII. C-G. Ribbing, E. Valkonen  
"Optical properties of noble metal like films"  
Proc. SPIE, Vol. 524 (1986). (Kap 3)

- VIII. T. Karlsson, B. Karlsson, C-G. Ribbing  
 "Performance of some new transparent heat-mirror materials"  
 IPAT Workshop, Brussels, 21-22 Feb. (1984). (Kap 4)
- IX. A. Roos, E. Valkonen, C-G. Ribbing  
 "Measurements of transmittance at oblique incidence for  
 some heat mirror systems"  
 UPTEC 83 31 R (1983). (Kap 4)
- X. J. Alexis, M. Georgson, S. Harris, C-G. Ribbing, A. Roos  
 "Accelerated ageing of low emissive coatings"  
 Proc. North Sun '86, Copenhagen, June 1986, p 222. (Kap 5)
- XI. B. Karlsson, T. Karlsson, C.G. Ribbing  
 "Heat-transport and solar transmission through windows  
 with low-emitting coatings"  
 Journal of Thermal Insulation, 1, 111-127 (1984). (Kap 6)
- XII. T. Karlsson, C-G. Ribbing, A. Roos, E. Valkonen  
 "Absorption in window coatings"  
 Proc. Windows in Building Design and Maintenance  
 (Ed. B. Olsson) Gothenburg, June 1984, p. 388  
 (Swedish Council for Building Research). (Kap 7)
- XIII. T. Karlsson, C-G. Ribbing, A. Roos, E. Valkonen  
 "Window coatings for efficient energy control"  
 North Sun '84, Edinburgh, Sept. 1984.  
 Acc. för publicering i International Journal of Energy  
 Research. (Kap 7)

Under kontraktstiden har ytterligare två medarbetare i forskningsgruppen disputerat för teknologie doktorsexamen på avhandlingar som till väsentliga delar utgör resultat av projektarbetet:

T. Karlsson

"Optical properties of coatings for energy efficiency"  
 Acta Universitatis Upsaliensis no. 765, Uppsala 1984.

E. Valkonen (sedermera E. Stenberg)

"Optical studies of metal and oxide films for selective coatings"  
 Acta Universitatis Upsaliensis no. 12, Uppsala 1985.

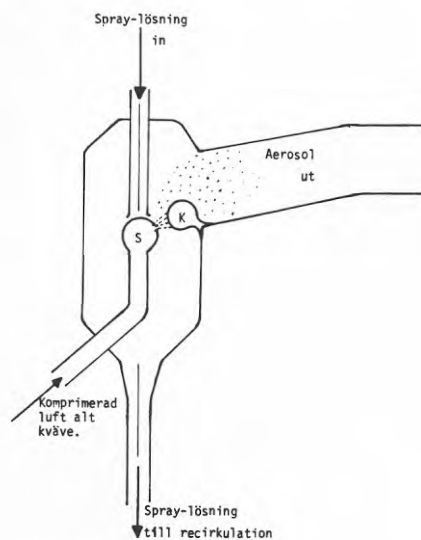
## 2. PYROLYTISKA TENNOXIDFILMER

En allmän beskrivning av egenskaperna hos tennoxidfilmer i samband med realiserandet av selektiva fönsterbeläggningar gavs i den föregående slutrapporten, avsnitt 2.1. Tennoxid hör till en relativt liten grupp av halvledare, med så stort energigap att de transmitterar synligt ljus. Med kraftig dopning kan koncentrationen av ledningselektroner fås så hög att strålning i infraröda och nära infraröda våglängdsområdena reflekteras. Dopningen kan vara både intrinsisk, dvs genom defekter - främst syrevakanser - och extrinsisk, dvs genom tillsats av främmande atomer med högre valens.

De tidigare rapporterade resultaten avsåg i första hand intrinsiskt dopade filmer. Det framkom att den nedre gränsen för substrattemperaturen vid pyrolytisk sprayning sättes av kravet på att filmen skall vara kristalliserad (Karlsson, 1982). I detta kapitel skall resultat från försök med olika sprayarrangemang och extrinsiska dopämnen refereras.

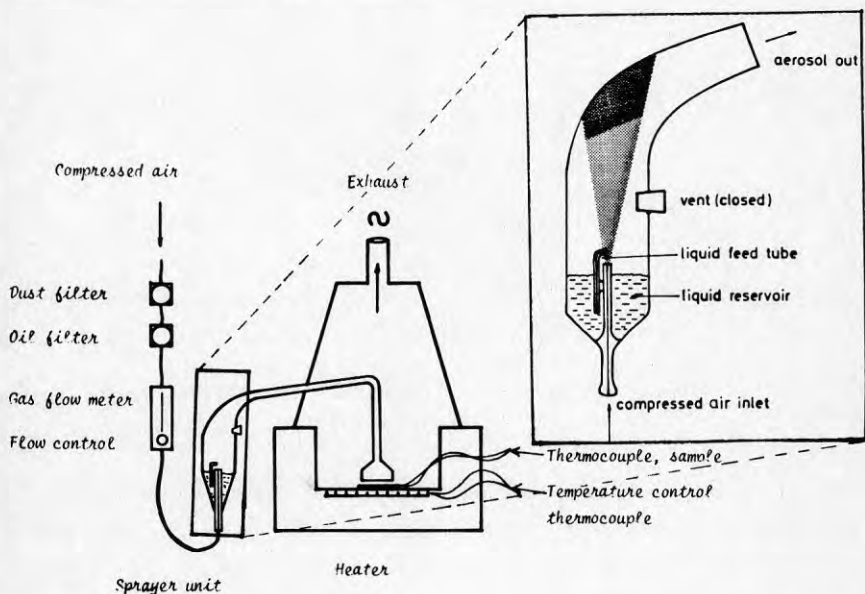
### 2.1 VARIATIONER AV SPRAYKONFIGURATIONEN

De inledande försöken med en ny typ av dimgenerator från Virginia Polytechnic Institute (Viverito 1975) har utvidgats med ytterligare några typer. Det framgår av figur 1 att denna genererar aerosolen



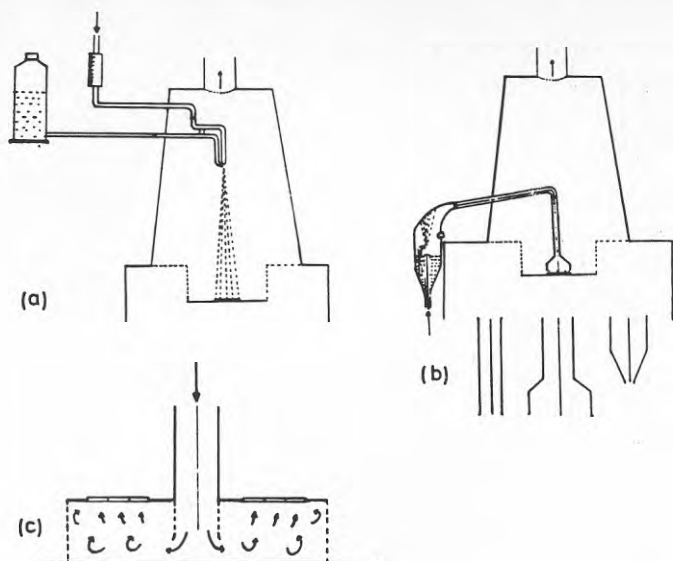
Figur 1.  
Principskiss för dimgenerator enligt Viverito et al.

genom att vätskehinnan på glassfären S sönderdelas av luften, som under övertryck strömmar ut genom den smala slitsen (0.2-0.4 mm). Eventuella stora droppar fångas upp av kulan K och återcirkuleras. I princip är detta mycket likt en ejektorspray. I figur 2 återges en De Vilbiss ejektorspruta, som på ett väsentligt enklare sätt ger en lika finfördelad aerosol genom ejektorverkan.



**Figur 2.** Den pyrolytiska processutrustningen med De Vilbiss ejektor spray (detalj).

Metoderna i figur 1 och 2 utmärkes av att ge extremt liten droppstorlek. Den ursprungliga förhoppningen var att små droppar skulle ge mindre avkylning av glassubstratet och därmed en jämnare film med bättre optiska egenskaper. Filmer som preparerats på detta vis, har därför jämförts med sådana som sprayats på mer konventionellt sätt, delvis åskådliggjort i figur 3 nedan. Även en ejektorspray i rostfritt stål i mycket kompakt utförande, sannolikt lämpad för rörligt montage, har prövats. I stort sett fann vi att filmernas optiska egenskaper var oberoende av dessa olika spraykonfigurationer. Däremot fann vi att filmernas egenskaper påverkades gynnsamt av turbulens hos aerosolen i närheten av det varma substratet. Tankegången illustreras av figur 3.

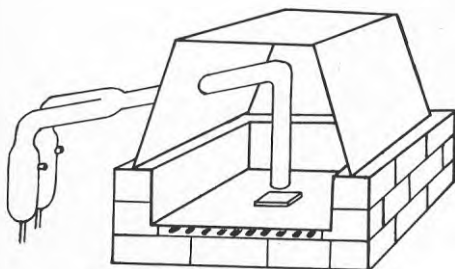


Figur 3. Spraykonfigurationer

- a) Direkt ejektorspray b) Indirekt De Vilbiss spray  
c) Arrangemang för turbulent deposition.

Delfigurerna a-c visar stigande grad av turbulens. Vid sprayning av kadmiumsulfid noterade vi mindre filmtextrur och högre andel diffus transmission när ett arrangemang enligt c) utnyttjades. Detta sammanhänger sannolikt med att spraylösningen i detta fall har betydligt lägre densitet än den tennkloridlösning som användes för att göra tennoxidbeläggningar.

En annan modifikation av spraykonfigurationen, som visade sig vara av stort värde vid preparation av större provserier åskådliggöres i figur 4. Den innebär att en extra aerosolgenerator inkopplas för dopningen.



Figur 4.

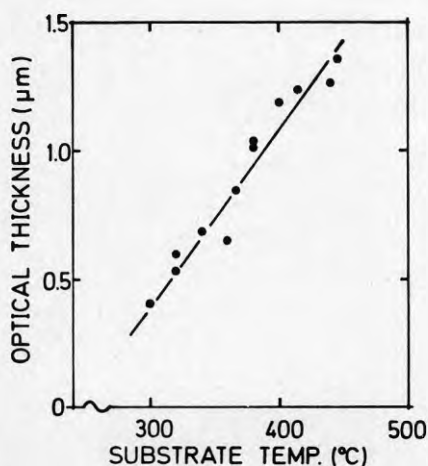
Spraykonfiguration med separata aerosolgeneratorer för tennklorid- resp. dopantlösning.

Genom att dopa till aerosolen direkt undviks fällningsreaktioner i spraylösningen. I detta fall kontrolleras dopkoncentrationen med den separata flödeskontrollen, vilket ger en noggrannare och framför allt mer stabil styrning. Det visade sig nämligen att om dopningen görs redan i spraylösningen, så medför fällningsreaktioner att aerosolens sammansättning varierar vid långa spraytider.

## 2.2 EFFEKTER AV SUBSTRATTEMPERATUREN.

Våra tidiga studier visade att kristallisationen är gränssättande för den temperatur som erfordras för att få hög IR-reflektans hos tennoxidfilmen. I stort sett har detta befunnits gälla också för de extrinsiskt dopade filmer, som undersökts i detta senare skede. Utöver detta har emellertid ytterligare två observationer gjorts av substrattemperaturens inverkan, som är av intresse i detta sammanhang.

Det förefaller som om depositions-hastigheten i den pyrolytiska processen är temperaturbegränsad inom tämligen vida gränser dvs för samma aerosolflöde fås högre depositions-hastighet när substrattemperaturen är högre. De experimentella resultaten återgives i figur 5.



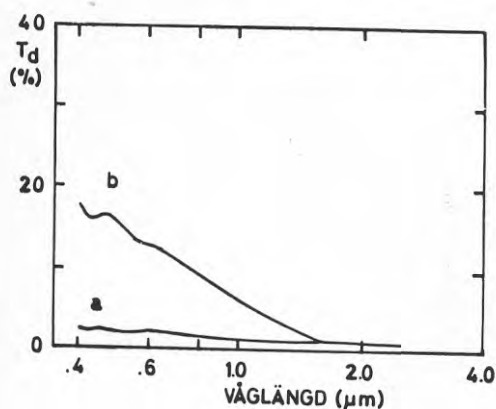
Figur 5.  
Pyrolytiska tennoxidfilmers optiska tjocklek  $nd$ , som funktion av substrattemperaturen.

Ett dussintal filmer har sprayats med samma flöde under lika lång tid, men på glassubstrat med varierande temperatur. Den optiska tjockleken, dvs produkten av brytningsindex  $n$  och fysisk tjocklek  $d$ , erhålles ur interferensmönstret i optiska transmissionsspektra. Eftersom det inte finns några tecken på att brytningsindex  $n$  ökar med temperaturen, blir

slutsatsen av data i figur 5 att depositionshastigheten ungefär tredubblas när substratets temperatur ökas från 300 till 450°C. Den naturliga förklaringen till detta beroende, är att en högre substrattemperatur gör att värmen effektivare föres över till aerosolen, så att pyrolysen sker med högre hastighet.

Ett väsentligt problem med användningen av sprayade tennoxidbeläggningar på fönster, är att de ger upphov till en avsevärd diffus spridning av det transmitterade ljuset. För att erhålla ett acceptabelt visuellt intryck fordras i praktiken att filmen poleras. Denna efterbehandling utföres i stor skala i den kommersiella process som utnyttjas av Glaverbel vid framställning av Comfort Glas. Även om slutresultatet är acceptabelt uppvisar dock de pyrolytiska filmerna en större ljusspridning än de sputtrade, som utnyttjas i multilagerbeläggningar.

Det är av både grundläggande och tekniskt intresse att undersöka och förklara denna skillnad mellan sprayade och sputtrade filmer. Förutom ovan nämnda observation är det också av intresse att de sputtrade filmerna däremot har klart sämre IR-reflektans än de sprayade. I laboratorieskala har vi studerat skillnaden i ljusspridning före och efter polering hos sprayade filmer. I figur 6 jämföres diffusa transmittansspektra före och efter polering.



Figur 6.

Diffusa transmittansspektra för en sprayad tennoxidfilm på glas:

a) efter polering

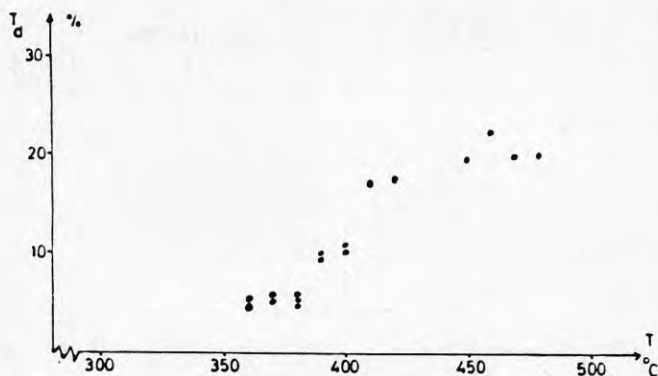
b) före polering

Det obelagda glaset har knappt 3% diffus spridning i synliga området.

I detta fall har alltså den diffusa spridningen i synliga området reducerats från ca 14% till knappt 3% genom mekanisk polering av den yttre filmytan. Detta goda resultat av efterbehandlingen beror emellertid på att pyrolysen skett vid relativt måttlig temperatur.



Diffus transmittans efter polering vs substrattemperatur återgives i figur 7.



Figur 7. Den diffusa transmittansen vid 0.35  $\mu\text{m}$  efter polering, som funktion av substrattemperatur.

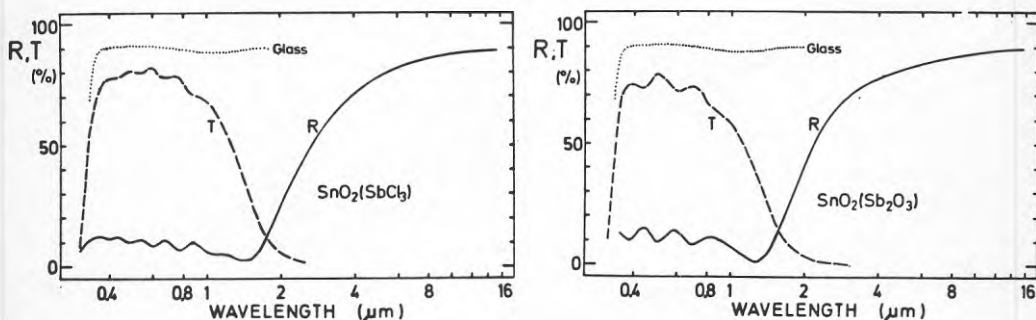
Värdena i figur 7 gäller den våglängd vid vilken diffusa transmittansen är som störst, dvs 350 nm. Det framgår att endast om substrattemperaturen varit under ca 380°C kan polering reducera ljusspridningen till acceptabelt låg nivå, dvs obetydligt över vad som fås från det obelagda glaset.

Förklaringen till resultaten i figur 6 och 7 måste rimligtvis inrymma att de imperfektioner, som orsakar ljusspridning påverkas olika mycket av polering beroende på pyrolystemperaturen. Det förefaller som om spridningscentra i stor utsträckning är lokaliserade till beläggningens yttre yta, för filmer som pyrolyserats vid 380°C eller därunder. Vid högre temperaturer uppträder en större andel spridningscentra begrävda i filmen eller eventuellt i gränsskiktet mot glas, och därför blir polering alltmer verkningslös. Vi har för närvarande ingen detaljerad kunskap om naturen hos dessa spridningscentra. Det är möjligt, eller t.o.m. troligt, att det är olika defekter i olika delar av filmen. På ytan kan imperfektioner eller damm tänkas spela stor roll, i filmen kan successivt större tennoxidkristalliter verka ljusspridande, och till gränsskiktet mot glas är det möjligt att diffunderat natrium förenat sig med klor i aerosolen till koksaltkristaller. Detta senare förmodande stöds av att vi noterat mindre ljusspridning från filmer som belagts på borosilikatglas, vilket innehåller väsentligt mindre natrium än vanligt glas. Tillväxten av tennoxidkristalliter är givetvis beroende av substrattemperaturen. Kvantitativt har vi tidigare studerat kristallisationen i odopade tennoxidfilmer (Karlsson

et al. 1982), men en direkt bestämning av kristallitstorleken har inte utförts. En detaljerad studie av orsakerna till ljusspridning från tennoxidfilmer som preparerats vid olika substrattemperaturer, och också jämförelser med sputtrade filmer, vore av stort värde för den fortsatta utvecklingen. Det är av tekniskt intresse om detaljkunskap beträffande mekanismerna kan utnyttjas för att optimera balansen mellan hög IR-reflektans och liten ljusspridning hos tennoxidfilmer.

### 2.3 EFFEKTER AV OLIKA DOPANTER.

En jämförelse av de optiska egenskaperna hos pyrolytiska tennoxidfilmer, som dopats med fluor och antimon publicerades 1985 (II). Det bör observeras att "dopa" i detta sammanhang innebär väsentligt större koncentrationer än inom den konventionella halvledarelektroniken. Effekten av tillsatserna, som består av jonföreningar, kompliceras av att båda jonerna inkorporeras i tennoxidstrukturen och påverkar egenskaperna. Detta är sannolikt förklaringen till att antimondopning resulterar i olika egenskaper beroende på om antimon tillföres som klorid eller oxid. Skillnaden, framför allt ifråga om transmission, framgår vid en jämförelse mellan figur 8 a och b. Dopningen med

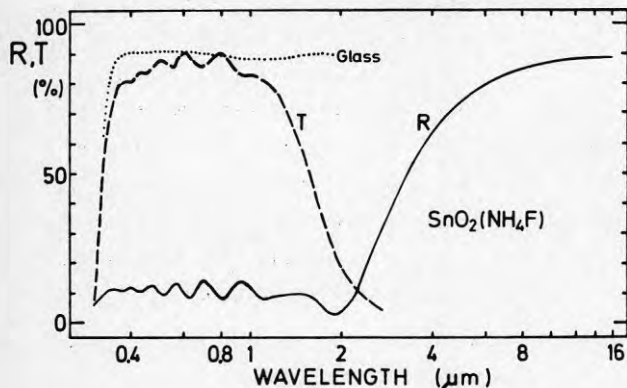


Figur 8a och b.

Reflektans- och transmittansspektra för antimondopade, pyrolytiska tennoxidfilmer på glas. Punkterade linjer anger transmittansen för det obelagda glaset.

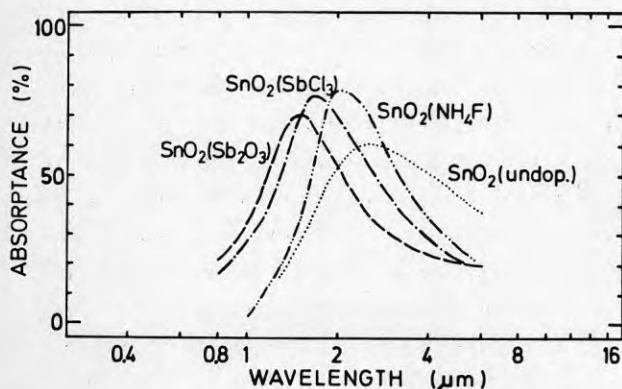
antimonklorid ger sålunda både högre transmission i synliga våglängdsområdet (0.36-0.76  $\mu\text{m}$ ) och ett bredare totalt transmissionsintervall i det nära infraröda området. Nedgången i transmittans hos de oxid-dopade filmerna startar redan i det synliga, röda området, vilket ger det transmitterade ljuset en blå-grå färgton.

Det bästa optiska egenskaper har erhållits vid dopning med ammoniumfluorid. Ett exempel på detta visas i figur 9 - transmissionen hos det belagda glaset hamnar i detta fall mycket nära det obelagda glasets



**Figur 9**  
Reflektans- och transmittansspektra för en fluordopad tennoxidfilm. Punkterade linjen anger transmittansen för det obelagda glasets.

och infrarödreflektansen når snabbt över 80%. Trots det snabba omslaget kring våglängden 2  $\mu\text{m}$  mellan transmission och reflexion, ser vi att R- och T-kurvorna skär varandra vid låga värden,  $\approx 10\%$ . Eftersom den totala absorptionen  $A = 1 - R - T$ , innebär detta att det tennoxidbelagda glaset kommer att uppvisa en avsevärd absorption kring 2  $\mu\text{m}$ . Detaljerna i detta visas i figur 10, i vilken samlats absorptionspektra för glas som belagts med tennoxid. Uppenbarligen påverkar

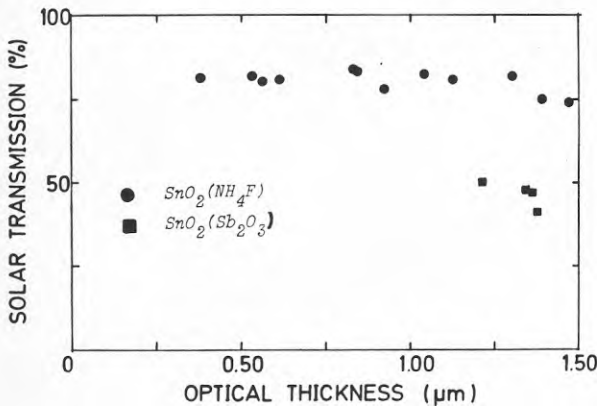


**Figur 10**  
Absorptionsspektra för intrinsiskt och extrinsiskt dopade tennoxidfilmer på glas.

dopningen den totala absorptionen, dvs ytan under kurvorna i figur 10. Med dopningen förskjutes också absorptionsmaximum mot kortare våglängd, vilket enligt elementär teori kan förstås som en effekt av att antalet ledningselektroner ökar med dopningen. Absorptionen i en fönsterbeläggning har betydelse för den totala värmetransporten. Detta

kommer att behandlas i samband med resultaten av värme-flödesberäkningarna i kap 6.

Den höga transmissionen av synligt ljus genom tennoxidskikt beror på att detta material har ett stort energigap, dvs ett energiintervall inom vilket det inte finns några tillåtna tillstånd för ämnets elektroner. Detta medför att ljus, vars karakteristiska energi är mindre än energigapets, inte kan excitera några elektroner och därigenom blir absorptionen mycket låg. Den resulterande transmissionen blir därigenom i stort sett bestämd av reflexionerna i gränssytorna och nära nog oberoende av tennoxidskiktets tjocklek. Detta åskådliggöres i figur 11, som visar att den integrerade soltransmissionen är ungefärligen konstant när tennoxidens optiska tjocklek nd tredubblas.



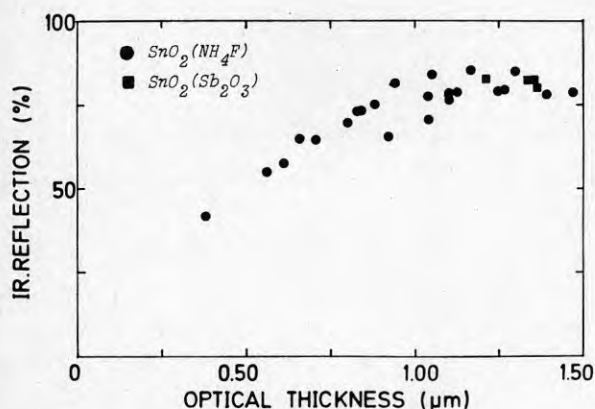
Figur 11

Integrerad soltransmission för tennoxid på glas, som funktion av tennoxidskiktets optiska tjocklek.

Den integrerade soltransmissionen kan uppfattas som ett medelvärde för transmittansen inom den infallande solstrålningens våglängdsområde, 0.35-2.5 µm. (Den formella definitionen återfinnes bl a i den föregående slutrapporten, ekv 2.5.) Resultaten i figur 11 visar återigen att de fluordopade filmerna har högre transmission än de antimondopade. I jämförelse med spektra i figurerna 8b och 9, kan skillnaden, ca 25%, förefalla överraskande stor. Detta beror på att soltransmissionen inte bara bestäms av transmittansvärdet mitt i det synliga området 0.5 µm, utan nivån i det nära infraröda området, 1-2 µm, har också stor vikt.

Den integrerade soltransmissionen är sålunda nära nog oberoende av belägningens tjocklek. Helt annorlunda förhåller det sig med den andra selektivitetsvariabeln: Infrarödreflektansen. Reflektansen i detta långvågiga område betingas av de lätttrörliga ledningselektronernas förmåga att polariseras så att ljuset återkastas. För att denna

process skall bli effektiv erfordras en tillräcklig mängd elektroner, vilket för en given koncentration motsvarar en viss tjocklek. I figur 12 presenteras våra experimentella resultat som visar hur IR-reflektansen ökar med tennoxidfilmens optiska tjocklek.



Figur 12  
IR-reflektansens beroende  
av optisk tjocklek för  
dopade tennoxidfilmer.

IR-reflektansen är också den ett medelvärde, i detta fall beräknat över den termiska svartkroppstrålningens våglängdsområde 2-50  $\mu\text{m}$ . (Formeln för  $R_{\text{IR}}$  finns i föregående slutrapport ekv 2.2.) IR-reflektansen för samma prover som i figur 11, växer monotont för  $nd = 0.4 - 1.1$ , och därefter inträder en mättnad vid  $R_{\text{IR}} \approx 85\%$ . I detta fall framträder ingen signifikant skillnad mellan filmer som dopats olika. Mättnadsvärdet på IR-reflektansen bestäms av hur lätt-rörliga ledningselektronerna är, och i detta avseende synes inte dopning med antimon eller fluor medföra någon skillnad.

Om figurerna 11 och 12 utnyttjas för att välja beläggningstjocklek förefaller  $nd \approx 1 \mu\text{m}$  vara ett optimalt värde. Eftersom  $n \approx 2$  skulle den fysiska tjockleken  $d$  vara 0.5  $\mu\text{m}$ . Glaverbels kommersiella beläggning är i realiteten 2 a 3 gånger så tjock. Förklaringen till detta är de interferensvariationer för R- och T-spektra i synliga området som framträder i figurerna 8-9. Beläggningar med  $d \leq 1 \mu\text{m}$  skulle på grund av dessa interferensvariationer ge upphov till oacceptabla färgskiftningar vid variationer i tjocklek eller synvinkel. Genom att göra beläggningen 1-2  $\mu\text{m}$  tjock åstadkommer man att interferensstrukturen komprimeras så mycket att den inte blir visuellt störande. Optimering av de rent fysikaliska selektivitetsparametrarna  $T_{\text{sol}}$  och  $R_{\text{IR}}$  har sålunda inte bestämt beläggningstjockleken  $d$ .

Detta kapitel avslutas med en tabell över erhållna data för de pyrolytiska tennoxidfilmer vi studerat. Förutom ovan diskuterade preparationsparametrar och optiska egenskaper, inkluderar denna tabell även elektriska data.

Tabell 1.

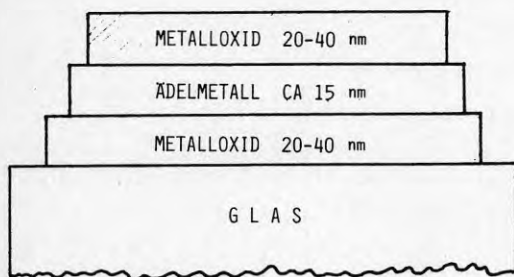
Preparationsparametrar samt resulterande optiska och elektriska egenskaper hos pyrolytiska tennoxidfilmer.

Dopant	Conc.	Substrate-temp. $t_s$ [°C]	Optical thickness nd [nm]	Infrared reflec. $R_{IR}$ [%]	Solar trans. $T_{solar}$ [%]	Visible trans. $T_{eye}$ [%]	Resistivity $\rho$ [nm]	Sheet resistivity $R_s$ ( $\Omega/\square$ )
undoped		390	1190	72.1	77.0	80.0	$26 \cdot 10^{-6}$	43
Sb	1 mol-% $SbCl_3$	440	1360	84.1	66.4	80.1	$10 \cdot 10^{-6}$	14
Sb	3 mol-% $SbCl_3$	420	1340	81.4	36.3	48.7	$12 \cdot 10^{-6}$	17
Sb	1 weight-% $Sb_2O_3$	400	1210	82.0	49.8	65.5	$10 \cdot 10^{-6}$	15
F	1 mol-% $NH_4F$	410	1305	74.0	76.8	80.5	$13 \cdot 10^{-6}$	19
F	3 mol-% $NH_4F$	430	1470	78.2	74.0	78.7	$15 \cdot 10^{-6}$	21
F	3 mol-% $NH_4F$	400	1300	85.3	80.1	87.8	$11 \cdot 10^{-6}$	18

En fyrpunktsprob utnyttjades för att bestämma ytresistansen  $R_s$  och med hjälp av den optiskt bestämda filmtjockleken kunde därigenom resistiviteten  $\rho$  beräknas. I enlighet med vad som kan förväntas reducerar dopningen resistiviteten avsevärt. De odopade filmerna hade i bästa fall en resistivitet på  $26 \mu\Omega$  (se föregående rapport fig. 2.6), medan våra dopade ligger i intervallet  $10-15 \mu\Omega$ .

### 3. SILVER- OCH TITANNITRIDFILMER I SELEKTIVA SKIKT

Den övervägande delen av de fönsterbeläggningar som marknadsföres är ett metallbaserat multilager, dvs en tunn metallfilm mellan något eller några tjockare skikt av dielektrika. De material som användes är ädelmetaller, dvs koppar, silver eller guld och som dielektrika någon eller några metalloxider - t.ex tennoxid ( $\text{SnO}_2$ ), aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) eller titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ). Figur 13 visar schematiskt hur ett metallbaserat multilager är uppbyggt. Funktionen hos en sådan kombination är kritiskt beroende på att metallfilmen är mycket tunn, eftersom metaller har mycket låg transmission av synligt ljus.



Figur 13

Uppbyggnaden av en ädelmetallbaserad fönsterbeläggning.

Ädelmetallerna är av speciellt intresse i detta sammanhang eftersom en ca 10 nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-6} \text{ mm}$ ) film av en ädelmetall är optiskt selektiv på det sätt som önskas i en fönsterbeläggning, om än inte i tillräcklig utsträckning - se t.ex kap 3 i den föregående slutrapporten. De omgivande oxidskikten kommer därvid att fylla två funktioner. Tjockleken hos oxidfilmerna väljas sådan att reflektansen i det synliga våglängdsområdet minimeras, dvs så att oxiden antireflexbehandlar metallfilmen. På detta sätt uppnås en väsentligt högre total transmission av synligt ljus, även för en något tjockare metallfilm. För det andra skyddar det yttre oxidskiktet den ömtåliga metallfilmen. Trots att de oxider som utnyttjas har utomordentlig resistans, både kemiskt och mekaniskt, så blir även det resulterande multilagret ömtåligt. Den totala tjockleken är endast 50-100 nm, att jämföra med de halvledande oxidskikten enl. kap 2, som är 500-1500 nm tjocka. Detta medför att de ädelmetallbaserade fönsterbeläggningarna endast kan utnyttjas i förseglade isolerrutor. I kapitel 5 nedan beskrives undersökningar av nedbrytningsmekanismerna i denna typ av kommersiellt tillgängliga fönsterbeläggningar.

I detta kapitel redogöres för de förbättrade optiska egenskaper som erhållits för tunna filmer av silver (Ag) och titannitrid (TiN). Silver är den mest utnyttjade ädelmetallen i selektiva fönsterbeläggningar på grund av de gynnsamma egenskaper, som ger den tunna silverfilmen låg absorption av synligt ljus och relativt hög reflektans i det termiska IR-området. Titannitrid har hittills inte utnyttjats som selektivt, metalliskt skikt i optiska beläggningar. Vi har emellertid påvisat att övergångsmetallnitriderna TiN, HfN och ZrN har selektiva egenskaper, förutsatt att 5-25 nm tunna filmer kan göras tillräckligt perfekta. Experimentella resultat för tjocka, ogenomskinliga skikt och beräkningar för tunna filmer presenterades i den föregående slutrapporten, kap 4. I andra avsnittet av detta kapitel redogöres för nya experimentella resultat gällande tunna TiN-filmer, vars egenskaper påtagligt förbättrats.

### 3.1 FÖRBÄTTRAD HOMOGENITET HOS TUNNA SILVERFILMER.

I den föregående slutrapporten betonades den stora diskrepansen mellan den experimentellt uppmätta selektiviteten hos förångade silverfilmer, och den som kan beräknas med de optiska konstanter som gäller för tjocka silverskikt av god kvalitet. Även om tunna silverfilmer förefaller ha bättre selektivitet än någon annan metall är den klart sämre än den beräknade selektiviteten. Orsaken till denna diskrepans är känd sedan länge: En tunn förångad silverfilm på glas är inte helt sammanhängande utan består av mikroskopiska öar, som först vid tjocklekar över ca 20 nm blir helt sammanhängande. På grund av detta beteende reduceras IR-reflektansen för tunna filmer och effekter av öbildning märkes även i den elektriska konduktiviteten. Öbildning har fö observerats mikroskopiskt för ädelmetallerna. Från den föregående slutrapporten citeras: "Det är sålunda en angelägen forskningsuppgift att undersöka möjligheterna att åstadkomma en tunn sammanhängande ädelmetallfilm. Det är redan känt att tendenserna till öbildning påverkas av substratet - variabler såsom ytenergi och adhesion styr processen. Vi planerar därför att genom variationer i förångningsbetingelserna försöka tillverka en 5-10 nm tjock, sammanhängande silverfilm på glas".

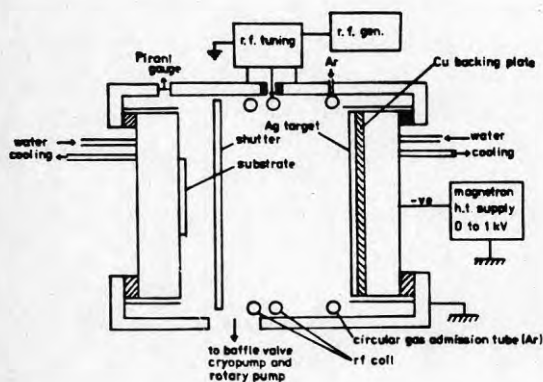
Denna målsättning har nu i stor utsträckning uppfyllts. Den viktigaste avvikelserna gäller att katodförstoftning eller s k sputtering har utnyttjats istället för förångning vid filmprepareringen. Detta är fördelaktigt av två skäl. För det första innebär förstoftningstekniken



att de atomer som bygger upp filmen på substratet, ges hög rörelseenergi. Vi skall senare visa att detta är av stor betydelse för att förbättra filmens homogenitet. För det andra används redan denna teknik i praktiken inom glasindustrin. Det är den bästa metoden att åstadkomma jämn beläggning på stora ytor.

Det karakteristiska för sputtering är att ädelgasjoner, accelererats mot en katod bestående av det material man önskar i filmen. Ädelgasjonerna härrör från ett plasma, som genereras av en högspänning över en ädelgasatmosfär vid lågt tryck. Högspänningen har sålunda den dubbla funktionen att jonisera gasen och accelerera de alstrade jonerna. Numera kombineras ofta det elektriska fältet med magnetfält, som riktas så att elektronerna rör sig i spiral. Den längre gångvägen medför att fler gasatomer joniseras, och processen får ett markant högre utbyte. Denna s.k magnetronsputtering ger alltså högre beläggningshastighet. En nackdel är att det magnetiska fältet orsakar att targetytan eroderas ojämnt.

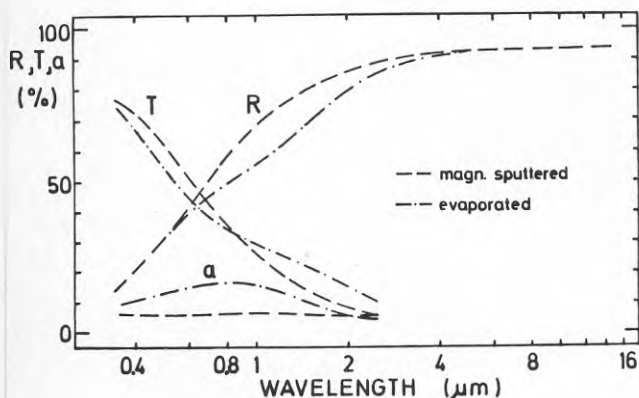
I ett samarbete med tunnfilmgruppen vid Loughborough University of Technology, England har vi funnit vissa betingelser som förbättrar homogeniteten hos tunna sputtrade silverfilmer. Den apparatur i laboratorieskala, som konstruerats i Loughborough och som vi utnyttjat, är schematiskt återgiven i figur 14.



Figur 14  
Förstoftningsanläggning för rf-assisterad magnetronsputtering.

Inledningsvis jämföres i figur 15 reflektans-, absorptions- och transmittansspektra för en förångad och en magnetronsputtrad silverfilm. Den sputtrade filmen har både högre transmission i synliga och högre reflektans i infraröda området, så det är uppenbart att selektiviteten är bättre för den sputtrade filmen. Eftersom båda

selektivitetsparametrarna förbättrats är det oväsentligt om silverfilmerna har olika tjocklek, men det är inte sannolikt att skillnaden är stor. Det är däremot intressant att jämföra absorptionsspektra, som erhålles med hjälp av de uppmätta R- och T-värdena,  $a=1-R-T$ . Det breda maximum i  $a$  som fås i området  $\lambda$ : 0.6-1.2  $\mu\text{m}$  för den förångade filmen är en karaktäristisk effekt av öbildning. Det kan beskrivas som en anomal absorption på grund av att de exciterade elektronerna rör sig inom silverpartiklar vars dimensioner är mindre än elektronernas fria medelväglängd.



Figur 15

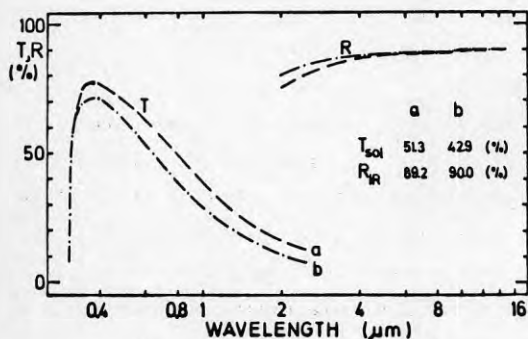
R-, T- och a-spektra för en förångad och en magnetronsputtrad silverfilm.

Kollisionerna mot gränssytorna orsakar extra absorption. Frånvaron av denna extra absorption i den sputtrade filmen är därför en övertygande indikation på att homogeniteten är klart bättre i den sputtrade än i den förångade filmen. Det är sålunda motiverat att närmare undersöka hur sputteringbetingelserna påverkar selektiviteten hos de erhållna silverfilmerna.

Inför deponering i sputtersystemet pumpas detta ur, ner till åtminstone  $10^{-5}$  torr, varefter ädelgasen argon släpps in via det cirkulära röret tills ett önskat tryck i intervallet  $10^{-4}$ - $10^{-1}$  torr erhålles. När plasmat "tänts" med högspänningsaggregatet kommer de infallande positiva argonjonerna att slå loss silveratomer ur targeten. Dessa silveratomer kondenserar på substratet och bygger upp den nya filmen. Under färden mot substratet kommer atomerna att i viss utsträckning kollidera med atomer och joner i ädelgasplasmat. Frekvensen av dessa kollisioner påverkar den energi med vilken silveratomerna infaller mot substratet. När atomen lämnar targetmaterialet har den storleksordningsmässigt samma energi som de infallande ädelgasjonerna:  $E = 50$ - $5000$  eV. I gränsfallet många kollisioner,

reduceras denna energi starkt, atomen termaliseras till energin  $E = kT_p$ , där  $T_p$  är en karaktäristisk temperatur för plasmat och  $k =$  Boltzmanns konstant, dvs något över rumstemperatur motsvarande,  $E \approx 0.04$  eV. Det kan i detta sammanhang vara intressant att jämföra med förångning. Energin hos de förångade atomerna beror på att materialet smältes så att den karaktäristiska energin  $E = kT_f$ . Smältpunkten för ädelmetallerna är typiskt ca  $1000^\circ\text{C}$  så  $E \approx 0.1$  eV. Vi ser alltså att först i gränsfallet med fullständig termalisering kommer de sputtrade atomerna att ha lika låg rörelseenergi som de förångade. I det intermediära området kolliderar den sputtrade atomen ett fåtal gånger och har därför mycket högre energi än vid förångning. Antalet kollisioner kan uppskattas utifrån fria medelväglängden, som i första hand beror av trycket. Vid  $10^{-4}$  torr är den fria medelväglängden ca 1 m, dvs mycket större än det typiska avståndet mellan target och substrat. Genom att variera gastrycket i kammaren kan man sålunda inom vida gränser styra energin hos de atomer som bygger upp filmen.

En av utgångspunkterna för arbetet var att högre energi hos de inkommande silveratomerna sannolikt förbättrar homogeniteten, och därmed ökar selektiviteten hos tunna silverfilmer. Tankegången är därvid att högre energi ökar möjligheterna för silveratomerna att röra sig över substratyten innan bindning sker. En konsekvens av denna hypotes blir därför att man bör söka sputtra silverfilmer vid så lågt tryck som möjligt. Figur 16 visar exempel på reflektans- och transmittansspektra för två silverfilmer som sputtrats på anläggningen i Loughborough.



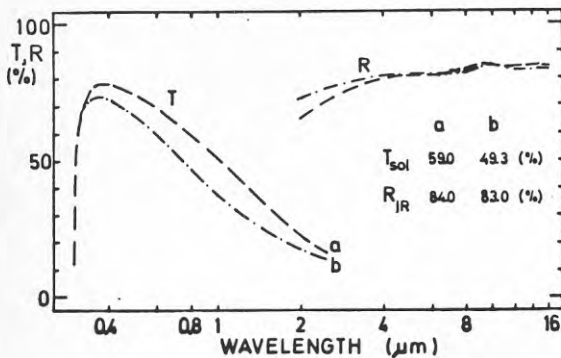
Figur 16

Reflektans- och transmittansspektra samt selektivitetsparametrar för två silverfilmer som sputtrats vid olika tryck: a - 10 mtorr  
b - 30 mtorr.

Jämförelsen i figur 16 reser frågan om ned till hur låga tryck man

fortfarande ser en förbättring, och om det i praktiken går att sputtra vid mycket lägre tryck. Nedre gränsen för sputteringstrycket är i viss mån anläggningsberoende, men generellt begränsas det av två faktorer. Det krävs en viss densitet, och därmed ett visst minsta tryck hos ädelgasen, för att jonisationen skall bli så kraftig att en plasmaurladdning kan vidmakthållas. Ett minskat tryck hos ädelgasen sänker också utbytet, så att till slut deponeringshastigheten blir oacceptabelt låg.  $10^{-2}$  torr, som i figur 16, är i praktiken nära nedre gränsen för vanlig dc-sputtring i Loughborough-anläggningen. Det framgår emellertid av figur 14 att det finns en radiofrekvensslinga monterad i vakuumkanaren. Med hjälp av denna kan upp till 100 W:s effekt vid 13.46 MHz tillföras plasmat. Denna excitation påverkar jonrörelsen i kammarens atmosfär så att urladdning kan äga rum vid lägre tryck. Detta brukar kallas, rf-assisterad sputtering. På detta vis är det möjligt att sputtra vid betydligt lägre tryck:  $5 \cdot 10^{-4}$  torr.

I figur 17 jämföres R- och T-spektra för silverfilmer som sputtrats vid  $2 \cdot 10^{-2}$  torr med och utan rf-assistens.

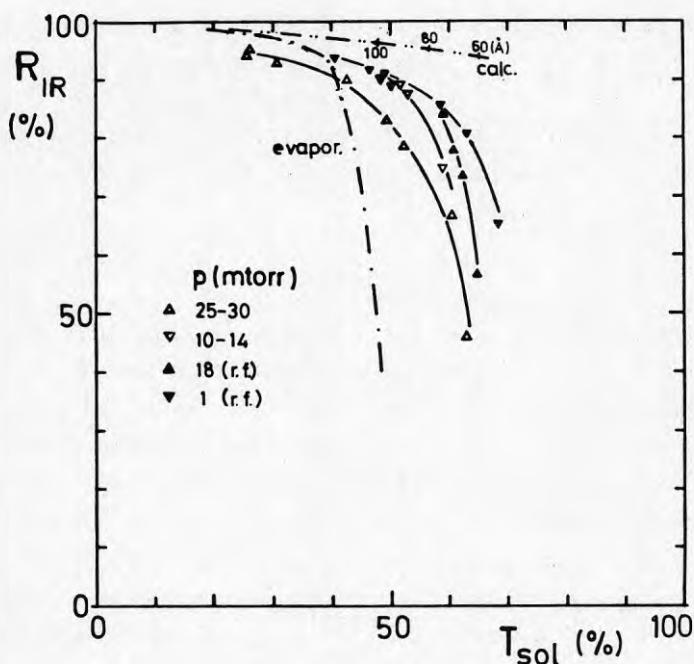


Figur 17

Transmittans- och reflektansspektra för två silverfilmer sputtrade vid 20 mtorr med (a) och utan (b) rf-matning.

De angivna parametervärdena visar att  $T_{sol}$ -värdet ökats med nära 10% till priset av 1% reduktion i  $R_{IR}$ . Otvivelaktigt visar denna jämförelse att rf-assistans även vid konstant tryck förbättrar selektiviteten. Den sannolika förklaringen till denna effekt är att rf-excitationen ger ett extra bombardemang med argonjoner mot glassubstratet. På detta vis tillföres ytterligare kinetisk energi till silveratomerna, vilket återigen förbättrar filmens homogenitet. Rf-assistans vid magnetronsputtering kan därför ha dubbelt gynnsam inverkan och det förefaller som om de två effekterna är additiva.

Selektivitetsparametrarna  $T_{sol}$  och  $R_{IR}$  har beräknats för ett antal prover som deponerats vid olika tryck, med eller utan rf-assistens. Sambandet mellan de båda värdena för enskilda prover har upprättats i figur 18. Punkterna för prover av olika tjocklek som preparerats under samma villkor har sammanbundits med linjer.



Figur 18. Selektivitetsparametrar för silverfilmer:  
 — magnetronsputtrade vid angivet tryck  
 - - - förångade, ····· beräknade

I figuren har också medtagits resultaten för förångade filmer och beräknade värden från figur 3.3 i föregående slutrapport. Diskrepansen mellan dessa båda kurvor, diskuterades i början av detta avsnitt.

Resultaten i figur 18 visar i vilken utsträckning selektiviteten kan förbättras genom förstoftning vid lågt tryck samt utnyttjande av rf-assistens. Grovt uttryckt har hälften av diskrepansen, mellan de experimentellt observerade egenskaperna hos förångade filmer, och vad som kan beräknas med antagandet om perfekt material eliminerats. Förbättringen kan hänföras till ökad homogenitet hos de aktuella sputtrade filmerna. Värdet av dessa resultat är främst att de bekräftar inflytandet av silveratomernas kinetiska energi på homogeniteten hos den erhållna silverfilmen. Man bör emellertid inte utan vidare förutsätta att dessa resultat för silverfilmer på glas

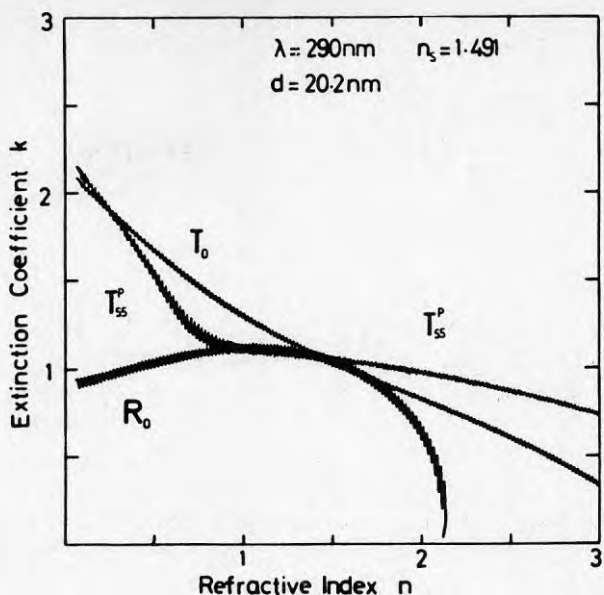
gäller i detalj för silverfilmer i multilager, där tillväxten sker på en oxid:  $\text{SnO}_2$  eller  $\text{TiO}_2$  t.ex.

Detta avsnitt avslutas med en mycket kortfattad redovisning av det omfattande arbete, som utförts för att bestämma de optiska konstanterna för de tunna, homogena silverfilmer, vars fenomenologiska egenskaper redovisats ovan. De optiska konstanterna,  $n$  och  $k$  är i realiteten funktioner av våglängden, som beskriver ett materials optiska egenskaper. Enkelt uttryckt är  $n$  brytningsindex, som anger hur kraftigt en ljusstråle bryts vid passage genom ett gränsskikt och  $k$  är ett mått på absorptionen. Ofta sammanföres de båda funktionerna till ett komplext brytningsindex

$$N(\lambda) = n(\lambda) + ik(\lambda)$$

Komplexa brytningsindex  $N$  är endast materialberoende, i motsats till de direkt mätbara storheterna  $R$  och  $T$ , vilka uppenbarligen beror av provets tjocklek, ljusets infallsvinkel och polarisation. Om de optiska konstanterna är kända kan däremot  $R$  och  $T$  beräknas för godtyckliga prov och infallsvinklar. En sådan beräkning förutsätter givetvis att de optiska konstanterna är giltiga för materialet i provet. Skillnaderna mellan de olika kurvorna i figur 18 visar att silver i t ex förångade silverfilmer, inte är samma optiska material, som bulkprov av högrent silver. Det senare har använts för att bestämma de optiska konstanter, som utnyttjats för den teoretiska kurvan i figur 18.

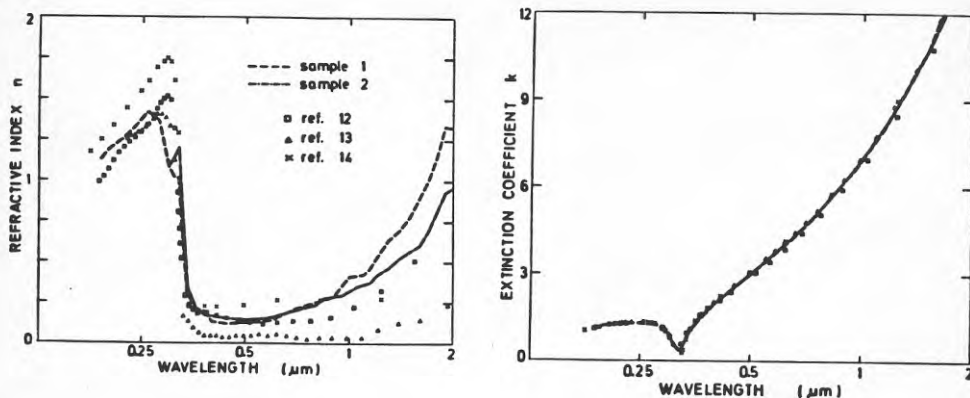
Den metod som använts för att bestämma de optiska konstanterna grundar sig på kombinerade reflektans- och transmittansmätningar. En tunn film kan uppvisa ett visst transmittansvärde för ett oändligt antal värdepar  $(n, k)$ . Om också reflektansen mätes är det möjligt att finna en entydig lösning. Tekniken illustreras i figur 19.



Figur 19. Geometrisk orterna i  $nk$ -planet för en silverfilm på glas för vilken  $R = 0.207$ ,  $T = 0.382$ , och  $T_{55}^p = 0.401$  och  $d/\lambda = 0.0697$ . Linjebreddens motsvarar ett fel<sup>55</sup> på 0.5%.

Om filmtjockleken inte är känd måste tre storheter mätas, och för att få god numerisk noggrannhet bör den tredje variabeln registreras vid en helt annan infallsvinkel. I figur 19 är  $R_0$  och  $T_0$  mätta vid normalt infall medan  $T_{55}^p$  avser transmittansen för p-polariserat ljus vid en infallsvinkel av  $55^\circ$ . Skärningen mellan de tre kurvorna ger i princip en entydig lösning av  $n, k$  och filmtjockleken  $d$ . I figur 19 har en linjebredd inritats, som motsvarar ett mätfel på 0.5%. I ogynnsamma fall när kurvorna är nära parallella, kan detta ge upphov till avsevärd numerisk osäkerhet i erhållna  $n, k$ -värden. I praktiken sökes skärningspunkterna numeriskt med hjälp av datorrutiner, men diagram som i figur 19 utnyttjas som kontroll och för att eliminera felaktiga lösningar. Beräkningarna måste vidare utföras spektralt, men vanligen beräknas filmtjockleken  $d$  endast vid ett fåtal våglängder och fixeras därefter till ett lämpligt medelvärde. När  $d$  är känt räcker det att mäta  $R_0$  och  $T_0$  för att lösa  $n$  och  $k$ .

I figurerna 20a och b återgives slutligen de optiska konstanterna för två av våra sputtrade silverfilmer tillsammans tidigare publicerade data, som samtliga gäller tjocka filmer, i vissa fall enkristaller.



Figur 20a och b

Optiska konstanter för två semitransmitterande silverfilmer  
(\_ \_ \_ 27.2 nm; \_ . \_ . 13.9 nm) som funktion av våglängd.

Analys av resultaten har bl.a. givit vid handen att de litteraturvärden för  $n$  som markerats med trianglar sannolikt är för låga i den synliga delen av spektrum. Resultaten i figur 20 bekräftar att de tunna silverfilmer som studerats har mycket god homogenitet, med egenskaper, som här ansluter sig till silver i bulkform. Detta bekräftas också av de mätningar som utförts av de elektriska egenskaperna.

### 3.2 UTVECKLING AV SELEKTIVA TITANNITRIDFILMER

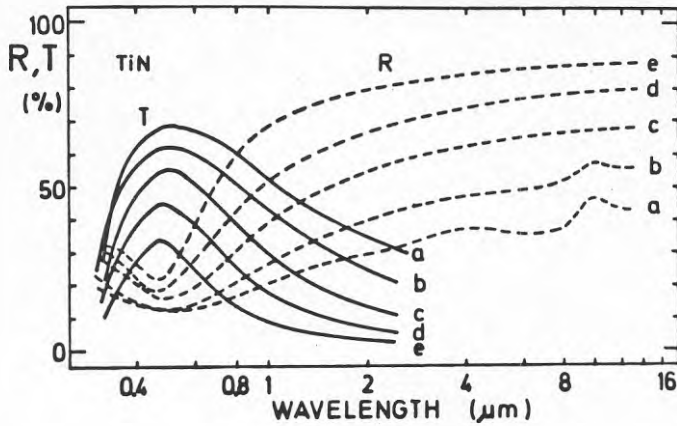
Denna del av verksamheten har i stor utsträckning grundforskningskaraktär. Tunna filmer av ädelmetall användes redan i selektiva fönsterbeläggningar, och de optiska egenskaperna är väl kända, även om modifikationer och speciella effekter kan ge utrymme för nya resultat. Övergångsmetallnitriderna  $\text{TiN}$ ,  $\text{ZrN}$  och  $\text{HfN}$  har stor teknisk användning i form av slitskikt. Dessa är emellertid så tjocka att de är ogenomskinliga, och i huvudsak är det de utomordentliga mekaniska egenskaperna som har studerats. I vissa fall påstås relativt tjocka, men transmitterande dielektriska skikt vara  $\text{TiN}$ , men det är med all säkerhet titanoxynitrid  $\text{TiO}_x\text{N}_y$ , eftersom uppträdandet inte är metalliskt. Vårt förslag att utnyttja någon av nitriderna  $\text{TiN}$ ,  $\text{HfN}$  och  $\text{ZrN}$ , som selektivt metallskikt i fönsterbeläggningar, var i praktiken oprövat (Karlsson, Ribbing 1982). De påföljande mätningarna på  $\text{TiN}$  utgjorde därför de första publicerade transmissionsspektra för



tunna filmer av acceptabel kvalitet och renhet (Valkonen et al. 1983). Filmerna har preparerats genom förstoftning av titan i en argon-kväve atmosfär vid Institutionen för fysik och mätteknik, Linköpings universitet (IFM). Tunnsfilmsgruppen har applicerat denna s k reaktiva teknik för att göra slitskikt av dessa hårda material. Mycket precis kontroll av gasflödena krävs och de erhållna filmerna har undersökts med avancerade analytiska metoder.

Dessa första mätningar bekräftade kvalitativt att tunna TiN-filmer är selektivt transmitterande i nästan samma utsträckning som gulfilmer. Kvantitativt var överensstämmelsen god mellan beräknade och uppmätta transmissionsegenskaper i synliga och nära infraröda spektralområdena. Däremot visade sig IR-reflektansen vara signifikant lägre än den beräknade, vilken i sin tur var lägre än för ädelmetaller. Den resulterande selektiviteten hos denna första generation av tunna titannitridfilmer var sålunda otillfredsställande. Det är dock viktigt att hålla i minnet, att det främsta argumentet för att utnyttja nitridfilmer i selektiva filter, är de gynnsamma stabilitetsegenskaperna. Nitriderna är ifråga om termisk, mekanisk och kemisk motståndskraft vida överlägsna de ömtåliga ädelmetallerna. I många applikationer kan det vara värdefullt, att mot en viss reduktion av selektiviteten, uppnå en väsentligt förbättrad stabilitet. Ett nitrid-baserat multilager kan t ex vara tillräckligt stabilt för att användas i ett vanligt kopplat tvåglasfönster. Även med en något sämre selektivitet kan detta vara av värde i byggnader där man av någon anledning inte önskar använda isolerrutor.

I första hand har vi strävat efter att förbättra IR-egenskaperna hos nitridfilmerna. I ett fortsatt samarbete med tunnsfilmsgruppen vid IFM har därför TiN preparerats på substrat som värmts till 400<sup>o</sup>C. Delvis beroende på vad som orsakat de försämrade IR-egenskaperna, kunde detta förväntas resultera i högre selektivitet. Dessa försök blev framgångsrika på så vis att en tydlig förbättring i IR-reflektansen noterades i denna andra generationens TiN-filmer. Exempel på R- och T-spektra för dessa filmer återfinnes i figur 21, och en uppfattning om förbättringens storlek fås av figur 22, nedan.

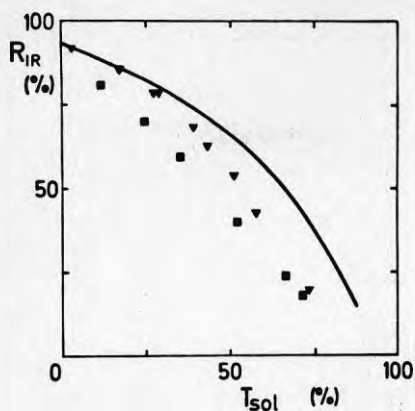


Figur 21. Reflektans- och transmittansspektra för TiN-filmer, som magnetronsputtrats på  $400^{\circ}\text{C}$  substrat. Filmtjocklekar: a -  $\approx 3$  nm, b - 5 nm, c - 12.7 nm, d - 21.3 nm, e - 31 nm.

Liksom tunna guldfilmer har titannitrid ett transmissionsmaximum mitt i det synliga våglängdsområdet. Det är emellertid något bredare, så det visuella intrycket blir nästan neutralt i motsats till guld, som är grönt i transmission. I ett multilager ändras det visuella intrycket genom antireflexbehandling, men den neutrala färgtonen i TiN är dock av intresse. Färg effekter kommer dock att diskuteras i nästa kapitel.

I figur 22 jämföres de integrerade selektivitetsparametrarna  $R_{\text{IR}}$  och  $T_{\text{sol}}$  för dessa nya filmer med motsvarande data för filmer som preparerats på substrat vid rumtemperatur samt beräknade värden. En närmare analys, som även inkluderar filmtjockleken bekräftar att det är  $R_{\text{IR}}$  som förbättrats i de nyare filmerna. Den sannolika orsaken till förbättringen är att substratvärmningen motverkar uppkomsten av defekter såsom vakanser och dislokationer. Sammanfattningsvis kan sägas att minst hälften av diskrepansen mellan experimentellt och beräknat uppträdande har eliminerats.

De nya filmerna bedömdes ha så goda egenskaper att det var angeläget att bestämma de optiska konstanterna. Dittills fanns endast ett antal publicerade bestämningar för tjocka, dvs icke-transmitterande skikt, bl a våra egna, som utnyttjats för beräkningarna i figur 22. Med tillgång till de optiska konstanter för transmitterande filmer, som gäller



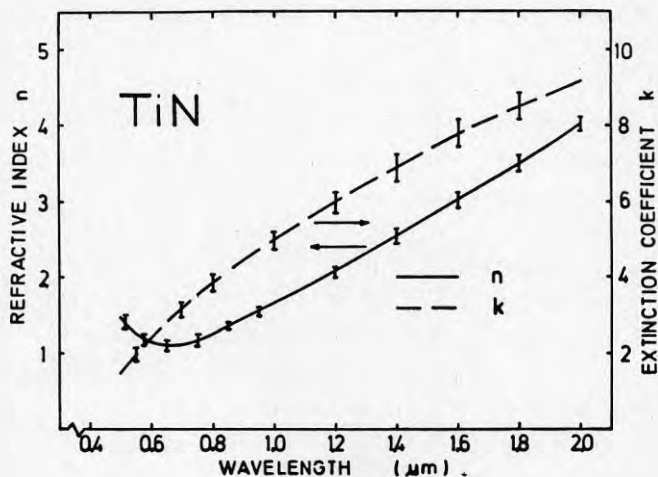
Figur 22.

Selektivitetsparametrar för  
TiN-filmer:

- beräknat utifrån optiska konstanter för tjocka skikt
- ■ ■ tunna filmer, sputtrade på RT substrat
- ▽ ▽ ▽ tunna filmer, sputtrade på 400°C substrat.

åtminstone över ett intervall av tjocklekar, kan beräkningar göras för uppträdandet hos ett TiN-baserat multilager.

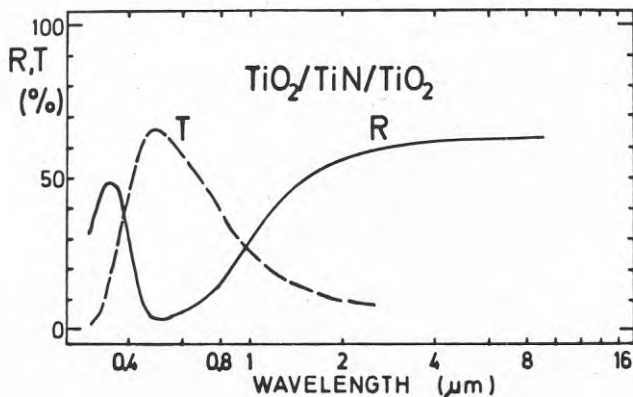
Med hjälp av kombinerade reflektans- och transmittansmätningar har sålunda de optiska konstanterna bestämts för en serie TiN-filmer. På samma sätt som för silverfilmerna i avsnitt 3.1 har inledningsvis ett mindre antal mätningar av transmissionen för polariserat ljus vid snett infall utnyttjats för att erhålla filmtjocklekarna. I figur 23a och b återgives de erhållna  $n$ - och  $k$ -värdena för semi-transmitterande TiN-filmer.



Figur 23. Optiska konstanter för magnetronspattrade TiN-filmer. Substrattemperatur 400°C. Staplarna inkluderar variation med filmtjocklek i intervallet  $d$ : 12-30 nm.

Resultaten i figur 23 är presenterade så, att de angivna "felgränserna" inkluderar även variationer med filmtjocklek inom intervallet 12-30 nm.

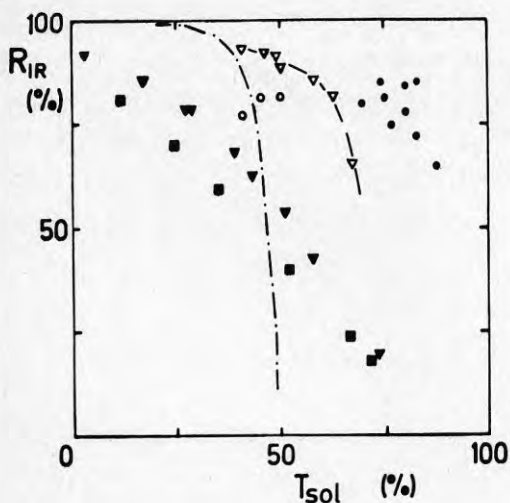
I figur 24 visas ett exempel på hur de optiska konstanterna i figur 23 kan utnyttjas för att beräkna de resulterande optiska egenskaperna hos ett hypotetiskt trippellager  $\text{TiO}_2/\text{TiN}/\text{TiO}_2$ .



Figur 24. Beräknade R- och T-spektra för ett trippellager  $\text{TiO}_2/\text{TiN}/\text{TiO}_2$  på glas. Nitridskiktets tjocklek 18.1 nm.

De beräknade värdena i figur 24 är ca 10% bättre än ett enstaka experimentellt försök, vars resultat är publicerat (Howson et al., 1983). I detta fall gjordes emellertid beläggningarna utan substratvärmning. Det återstår sålunda att bekräfta om resultaten i figur 24 kan realiseras i en rimlig beläggningsprocess. Än viktigare är att studera stabilitetsegenskaperna och värdera huruvida förbättringen i detta avseende uppväger en ofrånkomlig höjning av emittansen.

Avslutningsvis jämföres i figur 25 de integrerade selektivitetsparametrarna för de material som diskuterats i kapitel 2 och 3, dvs dopad tennoxid, silver och titannitrid. Figuren är avsedd att visa spännvidden både inom och mellan dessa olika material.



Figur 25.

Selektivitetsparametrar för filmer av  $\text{SnO}_2$ , Ag och TiN.

- ▽— Silver, sputtrat
- - - Silver, förångat
- ▼ Titannitrid, 400 °C substrat
- Titannitrid, RT substrat
- Tennoxid,  $\text{NH}_4\text{F}$ -dopat
- Tennoxid,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -dopat

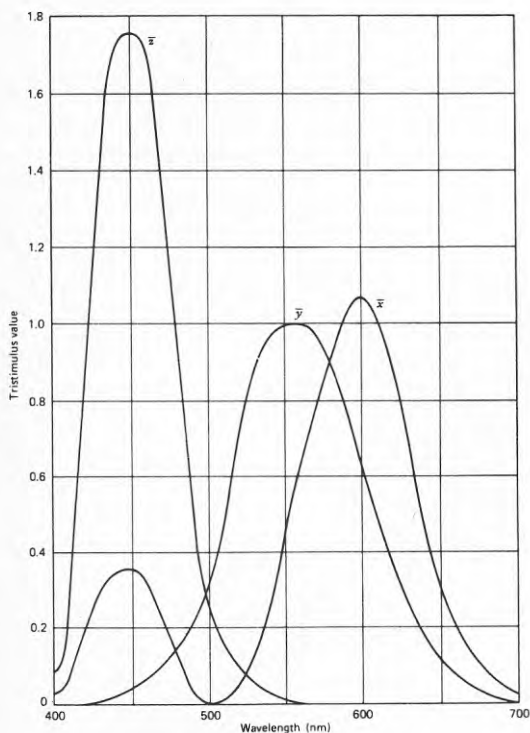
Av jämförelsen i figur 25 framgår att tennoxidfilmerna uppvisar den högsta selektiviteten:  $T_{sol}$ -värden kring 75-80% kan erhållas för filmer med  $R_{IR}$  kring 80%. Vi vill dock betona att dessa jämförelser inte inkluderar stabilitetsegenskaper och inte heller inverkan av absorption, som kommer att diskuteras i kapitel 6. Selektiviteten av en enstaka ädelmetallfilm är dessutom endast av intresse som utgångspunkt för framställning av ett multilager enl figur 13 ovan. Data i figur 25 är därför endast ett första steg mot en slutlig bedömning.

#### 4. FÄRGEFFEKTER OCH TRANSMISSION VID SNETT INFALL

I detta kapitel refereras studier som i väsentlig utsträckning har utförts på prover av kommersiellt tillgängliga, belagda fönster. Mätningarna har i någon mån motiverats av en pågående livlig diskussion om fönsterbeläggningsars visuella effekter, och en del resultat har inte publicerats.

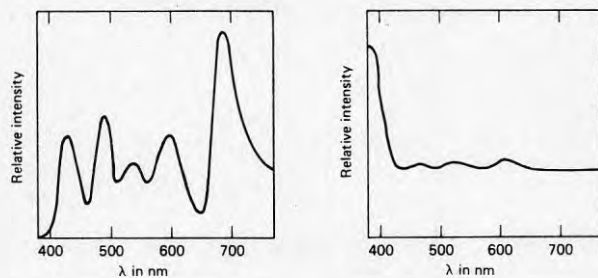
##### 4.1 FÄRGKORDINATBESTÄMNINGAR

Att finna en metod som möjliggör att man objektivt och kvantitativt kan beskriva färgupplevelsen av ett föremål har krävt ett sammanförande av fysikalisk mätteknik, fysiologiskt kunnande och slutligen psykometriska metoder. Den spektrala intensitetsfördelningen hos reflekterat eller transmittat ljus kan objektivt mätas. För att kvantifiera det färgintryck detta ljus motsvarar, har man sedan 30-talet det s k CIE-systemet med tristimulusfunktionerna  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  och  $\bar{z}$ , som har en viss släktskap med "grundfärgerna" röd, grön resp blå.



Figur 26  
CIE's tristimulusfunktioner  
enligt 1931 års överens-  
kommelse.

Experiment med personer, vars färgseende är normalt, visar att man med addition av tre oberoende spektra kan matcha alla färgintryck med ett entydigt val av blandningsförhållande. Om CIE-funktionerna  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  och  $\bar{z}$  användes, fås därvid de normaliserade koordinaterna  $x$ ,  $y$  och  $z$  som anger erforderlig intensitet av respektive tristimulusfunktion. Ofta kallas  $x$ ,  $y$  och  $z$  tristimulusvärden. Observera att entydigheten endast gäller i en riktning: varje kulör kan (i princip) endast beskrivas med en uppsättning tristimulusvärden. Däremot gäller att varje koordinatuppsättning motsvarar flera olika spektrala intensitetsfördelningar. De två spektrala kurvorna i figur 27 har helt olika intensitetsfördelningar men ger likväl samma tristimulusvärden.

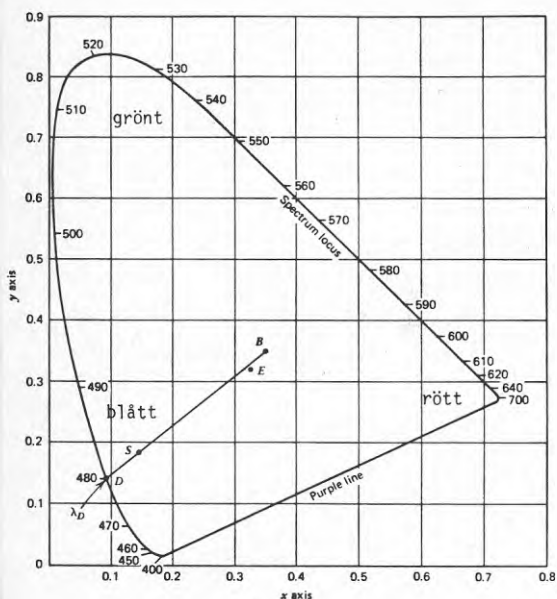


Figur 27. Två spektra med samma tristimulusvärden.

De tre färgkoordinaterna är normaliserade, dvs

$$x + y + z = 1$$

så egentligen är endast två av dessa värden oberoende. För att karaktärisera ett uppfattat ljusintryck erfordras också ett intensitetsmått. Ofta användes det onormerade värdet  $Y$  som sammanfaller med ögats totala känslighetskurva. Tre talvärden  $x$ ,  $y$  och  $Y$  skall vara tillfyllest för att specificera alla uppfattade färgintryck. Varje kulör  $x, y$  kan inplaceras i ett koordinatsystem - CIE's kromaticitetsdiagram. Gränserna i detta koordinatsystem erhålles för de fysikaliskt rena färgerna, dvs monokromatiskt ljus. Dessa ger den klockformade kurvan i figur 28.



Figur 28

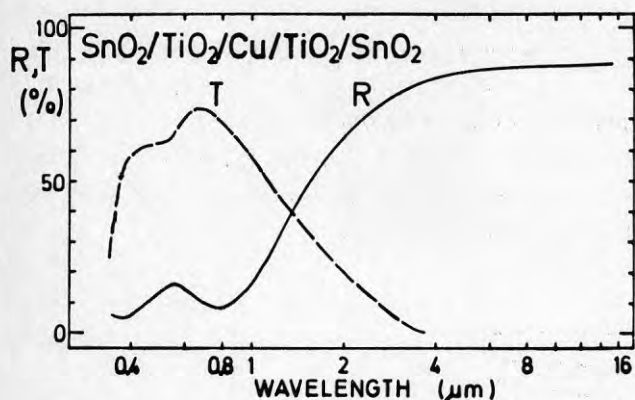
CIE's kromaticitetsdiagram. Siffervärdena längs periferien anger våglängd i nm. E är neutralt vitt, B representerar solljus vid middagstid.

längs ytterkonturen är angivet våglängden för det monokromatiska ljuset, och positionen för de subjektivt upplevda grundfärgerna har approximativt angivits. Punkten E med koordinaterna (0.33, 0.33) motsvarar neutralt vitt ljus och B solljus vid middagstid. Mättnaden hos en viss kulör bestäms av hur nära den ligger klockkurvans periferi.

För att beräkna färgkoordinaterna erfordras två spektra: belysningskällans intensitetsfördelning inom det synliga området, och den aktuella kroppens eller ytans transmittans respektive reflektans. Härur beräknas intensitetsfördelningen hos det ljus som träffar ögat. Denna fördelning matchas mot de tre funktionerna i figur 26 varigenom färgkoordinaterna  $x$ ,  $y$  och  $z$  erhålles. Ur matematisk synpunkt är operationerna enkla numeriska integrationer, som projicerar ut en komponent i taget.

Transmissionsspektra för ett antal prover på belagt glas som saluföres i Sverige har uppmätts. I figur 29 visas som exempel reflektans och transmittans för ett kopparbaserat multilager på floatglas.





Figur 29.

R- och T-spektra för ett kopparbaserat multilager på glas

På det sätt som beskrivits ovan har därefter CIE's färgkoordinater beräknats varvid en solljusstandard använts som belysning istället för neutralt vitt. Resultaten av dessa beräkningar för 4 mm floatglas och fem olika prover av belagt floatglas har samlats i tabell 2 nedan. I tabellen har också medtagits de sedvanliga selektivitetsparametrarna  $T_{\text{öga}}$ ,  $T_{\text{sol}}$  och normala emittansen  $E = 1 - R_{\text{IR}}$ .

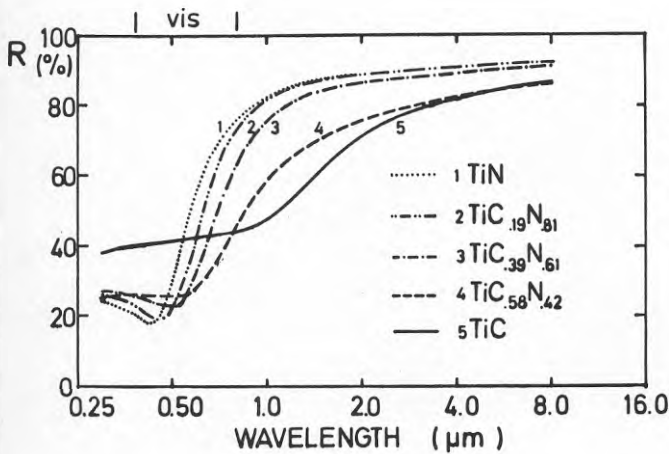
Tabell 2.

Selektivitetsparametrar och färgkoordinater enligt CIE för angivna prover av floatglas och belagt floatglas.

Beläggningstyp	$T_{\text{öga}}$ [%]	$T_{\text{sol}}$ [%]	E [%]	Färgkoord. i transmission*		
				x	y	z
4 mm glas	87	86	84	.338	.346	.316
Kopparbaserat multilager	65	58	13	.353	.350	.297
Silverbaserat multilager	84	69	10	.341	.351	.308
Silverbaserat multilager	82	67	12	.339	.349	.311
Silverbaserat multilager	80	63	10	.352	.359	.288
Tennoxid	70	55	13	.348	.357	.294

\*) Belysning - solljus enl Richmond 1980

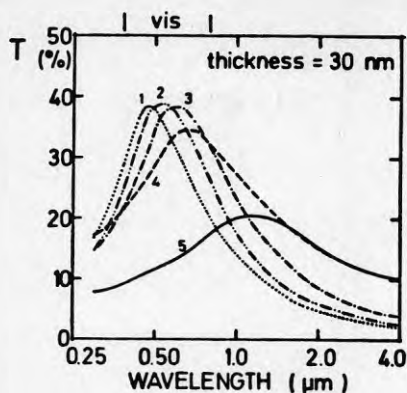
Färgkoordinatberäkningar har också utförts för att illustrera ett möjligt utnyttjande av de speciella egenskaperna hos de nitridbeläggningar som diskuterades i föregående kapitel. Gruppen övergångsmetallnitrider och -karbider uppvisar osedvaligt stora möjligheter till att bilda fasta homogena lösningar. I fallet titankarbonitrider visar sig detta vara förknippat med intressanta möjligheter till färgkontroll. Utgångspunkten illustreras av reflektanskurvorna för ogenomskinliga prover av titankarbonitrider  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$  i figur 30.



Figur 30  
Experimentella reflektanskurvor för ogenomskinliga,  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ -prov sputtrade  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ -prov.

TiN har en markerad reflektanskant ungefär mitt i det synliga området vilket ger materialet dess karaktäristiska gula färg. När kol tillföres materialet förskjutes reflektanskanten mot längre våglängder, samtidigt som den försvagas något. Ren TiC liknar en 3d-metall t.ex. järn. I ett tidigare arbete inom gruppen har de optiska konstanterna bestämts för titankarbonitriderna i figur 30 (Karlsson et al. 1981). Dessa optiska konstanter utnyttjades för att beräkna transmittansspektra för tunna  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ -filmer på glas. Några exempel på resultaten citeras i figur 31.

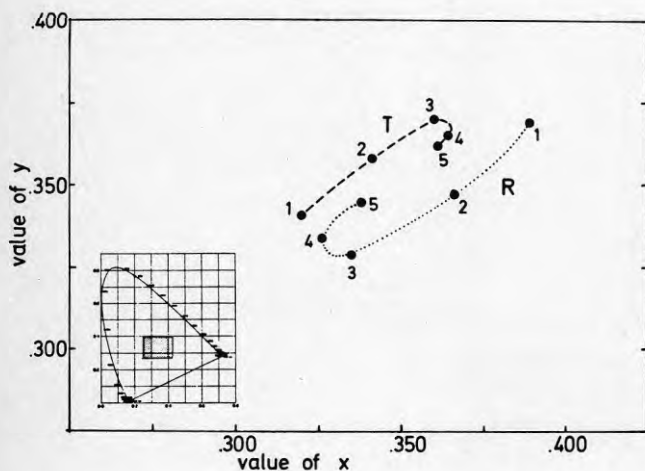
Liksom för rena titannitridfilmer, vilkas transmittans beskrevs i kap 3, har titankarbonitridfilmerna no. 2-4 väldefinierade maxima i det synliga spektralområdet. Dessa maxima förskjutes systematiskt mot längre våglängd när kolhalten ökas. Det indikerar att kolhalten kan



Figur 31

Beräknade transmittansspektra för 30 nm titankarbonitrid-filmer, med sammansättning enl figur 30.

utnyttjas för att kontrollera det transmitterade ljusets färg. Mot denna bakgrund gjordes färgkoordinatberäkningar, både för transmitterat och reflekterat ljus för filmer med de fem sammansättningarna i figur 30. Resultaten återgives i diagramform i figur 32 för 30 nm tjocka filmer, dvs samma tjocklek som i figur 31. I enlighet med vad som betonades i kap 3, så är transmissionen hos TiN nära neutral och tillsatsen av kol ger endast små förändringar motsvarande smärre förskjutningar nära centrum i kromacitetsdiagrammet.



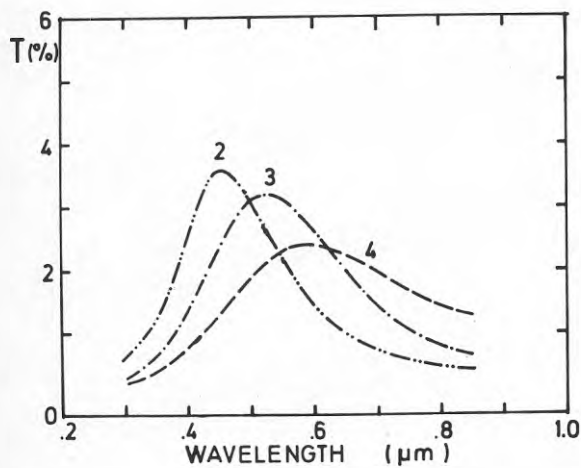
Figur 32

Beräknade färgkoordinater i reflektion och transmission för 30 nm filmer av titankarbonitrid med sammansättning enl figur 30.

Uppträdandet i figur 32 innebär en unik fördel med nitridbeläggningar, bestående i en möjlighet till detaljerad kulörkontroll inom det neutrala området genom måttliga tillsatser av kol. Kol kan tillföras de sputtrade beläggningarna genom sönderdelning av metan i sputteratmosfären. Nackdelen med koltillsatsen är att emittansen försämras

något. T ex för 30 nm filmer gäller att emittansen stiger från 18% för TiN till 24% för prov nr 3, dvs  $TiC_{.39}N_{.61}$ .

Det bör betonas att resultaten i figurerna 31 och 32 är beräknade, så det är angeläget att experimentellt bekräfta uppträdandet. En finger-visning om att beräkningarna är riktiga ges av experimentella resultat i figur 33.



Figur 33

Experimentella transmittansspektra för karbonitridfilmer med sammansättning ungefär enl figur 30.

Dessa spektra är upptagna på karbonitridfilmer, som oavsiktligt blev så tunna att en viss transmittans, dock lägre än 5%, kunde uppmätas. Analys av sammansättningen visar att den i stort sett motsvarar proverna 2, 3 och 4 i figur 30. Resultaten i figur 33 bekräftar i huvudsak förutsägelsen i figur 31, att transmissionsmaximum förskjutes mot längre våglängder med ökande kolinnehåll. En kvantitativ bekräftelse fordrar emellertid mätningar på nya prover.

#### 4.2 TRANSMISSIONSMÄTNINGAR VID SNETT INFALL

Alla transmissionsmätningar vars resultat har redovisats i denna rapport har utförts vid normalt infall. I praktiken infaller solljus nära nog aldrig vinkelrätt mot ett belagt fönster - ett typiskt värde på infallsvinkeln är ca  $45^\circ$ . Det kan därför finnas skäl att beakta i vilken utsträckning infallsvinkeln påverkar transmissionen av synligt ljus och av solstrålning. Teoretiskt är effekterna fullständigt utredda och beskrives av Fresnels formler uppställda i början av 1800-talet. Teorin visar att för måttliga infallsvinklar förändras transmissionen obetydligt, på så vis att den ökar för p-polariserat ljus

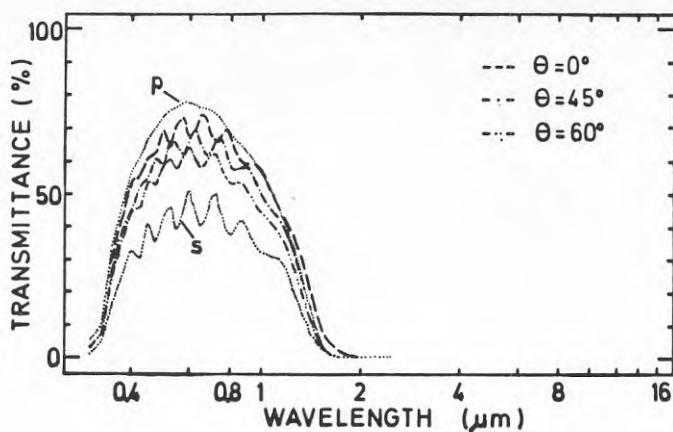
och minskar för s-polariserat. Den senare effekten överväger, så att transmissionen för opolariserat ljus avtager monotont med ökande infallsvinkel. För infallsvinklar under  $30^{\circ}$  är emellertid effekten ytterst obetydlig.

Experimentell bestämning av transmission vid snett infall kräver emellertid hänsynstagande till två faktorer. För det första är det nödvändigt att separat uppmäta transmissionen för s- och p-polariserat ljus. I en ordinär spektrofotometer är ljuset inte opolariserat efter en eller flera reflexioner under snett infall. Om transmissionen för opolariserat ljus önskas kan den lätt beräknas som  $T = 1/2(T^S + T^P)$ .

För det andra ger transmission under snett infall upphov till parallax, vilket i de flesta fall försämrar mätnoggrannheten. I en tvåstrålespektrofotometer medför parallaxen att prov- och referensstråle träffar olika delar av detektorytan, kanske t o m att en del av provstrålen missar detektorn. Den parallax som uppkommer är direkt proportionell mot provtjockleken. Detta innebär att om provet är ett glassubstrat 1-4 mm tjockt och en selektiv beläggning 0.1-1.5  $\mu\text{m}$  tjock så bestäms parallaxen i praktiken endast av substratet. Genom att införa ett extra substrat i provstrålen och vrida detta i motsatt riktning, i en lika stor vinkel, kan parallaxen elimineras. En speciell provhållare för två substrat, som med en kuggväxel roteras lika stora vinklar åt motsatt håll har konstruerats. Med hjälp av denna provhållare och polarisatorer av god kvalitet, kunde transmittansmätningar för infallsvinklar upp till  $67^{\circ}$  utföras med god noggrannhet. Utvecklingen av denna mätteknik erfordrades inte enbart för de mätningar som här diskuteras, utan var också nödvändig för bestämning av optiska konstanter enligt den metod som beskrevs i kapitel 3.

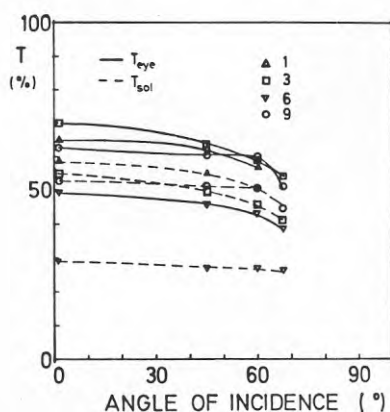
Exempel på erhållna resultat för tennoxid på glas visas i figur 34. Kurvorna är transmittansspektra för tre olika infallsvinklar. För  $60^{\circ}$  infall visas även primärdata, dvs separata spektra för s- och p-polariserat ljus.

I enlighet med teorin ser vi att det s-polariserade ljuset har lägre, och det p-polariserade högre, transmission, än det opolariserade ljuset. Medeltransmissionen blir dock alltid lägre än vid normalt infall. Man noterar också att interferensstrukturen förskjutes mot kortare våglängd med ökande infallsvinkel.



Figur 34. Transmittansspektra för opolariserat ljus för tennoxid på glas vid infallsvinklarna  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  och  $60^\circ$ . Spektret för  $60^\circ$  infall även uppdelat i s- och p-bidrag.

Utifrån spektrala kurvor sådana som de i figur 34 kan på vanligt vis transmissionsparametrarna  $T_{\text{öga}}$  och  $T_{\text{sol}}$  beräknas för olika infallsvinklar. I figur 35 jämföres vinkelberoendet hos transmissionsvariablerna för fyra olika prov av belagt glas.



Figur 35. Vinkelberoendet hos  $T_{\text{öga}}$  och  $T_{\text{sol}}$  för belagda glasprov. Beläggningar: 1-kopparbaserat multilager, 3-tennoxid, 6 guld (13 nm), 9-titannitrid (11 nm).

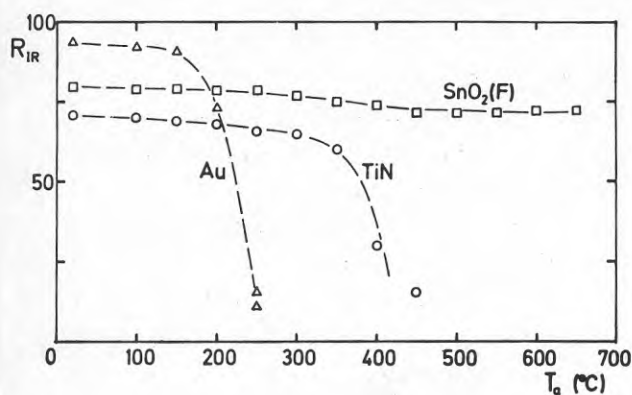
Resultaten bekräftar att effekterna av snett infall är små för opolariserat ljus och infallsvinklar upp till  $45^\circ$ . För multilager och enstaka metallfilmer är reduktionen 1-3%-enheter, för de tjockare halvlederbeläggningarna 4-8%-enheter.

## 5. STABILITET OCH NEDBRYTNINGSMEKANISMER

I detta kapitel refereras de studier som utförts för att erhålla kunskap om stabilitet och nedbrytningsmekanismer i fönsterbeläggningar vars primära optiska egenskaper behandlats i föregående kapitel. Fönster är byggnadsdelar för vilka krävs en livslängd på åtminstone 10-15 år. Under de sista decennierna har problem uppträtt evad gäller långtidsstabilitet hos fönsterkarmar och försegling av isolerrutor. Mot denna bakgrund är det särskilt angeläget att inte en ytterligare detalj: fönsterbeläggningar, ger upp till nya problem med livslängden. Inledningsvis finns det emellertid anledning att markera en begränsning av målsättningen. Varken detta kapitel, som beskriver resultaten av våra inledande studier, eller programmet för vårt fortsatta arbete, syftar till en uppskattning av den faktiska livslängden för belagda fönster. Speciellt ifråga de ädelmetallbaserade multilagerbeläggningarna, är det uppenbart att fönstret måste betraktas som ett system, vars livslängd beror på ett samspel mellan förseglingens täthet och beläggningens stabilitet. Livslängden hos fönster med belagda glas måste därför testas i stor skala, lämpligen hos respektive fabrikant. Sådana tester har redan utförts med hög temperatur och fuktighet såsom accelererande faktorer. Diskussion om garantier och garantitider pågår inom branschen. Det som däremot synes försummat är ett mer långsiktigt och mikroskopiskt inriktat arbete på att identifiera och kartlägga de faktorer och mekanismer varigenom de selektiva beläggningarna förstöres. Denna typ av verksamhet överensstämmer dessutom bättre med arbetssätt och resurser vid en högskoleinstitution.

I figur 36 visas tidiga resultat avseende effekterna av värmebehandling i luft av belagda glasprover. Beläggningarna har alltså direkt utsatts för den varma luften i en ugn under 15 timmar vid angiven temperatur. Efter varje värmebehandling har infrarödreflektansen uppmätts och  $R_{IR}$  beräknats. Figuren visar hur  $R_{IR}$  successivt minskar när behandlingstemperaturen ökas.

Resultaten i figur 36 visar radikalt olika stabilitetsegenskaper hos de tre materialen. Trots att guldfilmen är avsevärt tjockare än i en energisparbeläggning, förstörs dess IR-reflektans vid mycket lägre temperatur än titannitriden. Sannolikt förstörs guldfilmen genom



Figur 36

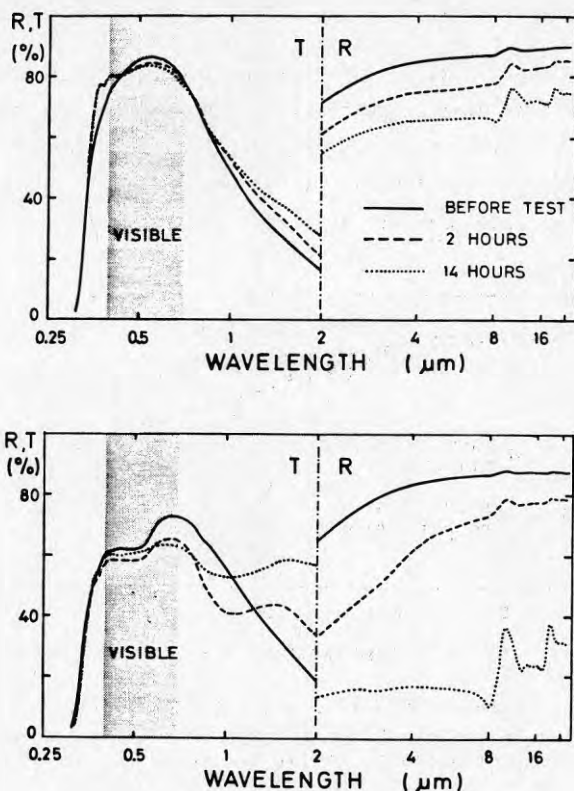
Infrarödreflektionen som funktion av värmebehandlingstemperaturen för tre olika semitransmitterande filmer.

öbildning och titannitriden genom oxidering. Den goda termiska stabiliteten hos tennoxiden demonstreras också - värmebehandlingen avbröts strax under  $700^{\circ}C$  därför att glassubstratet mjuknade.

Under kontraktstiden har den utomordentliga allmänna stabiliteten hos den pyrolytiska tennoxidbeläggningen bekräftats. Glaverbel Svenska AB har låtit Statens Provningsanstalt (8421.2205) testa det tennoxidbelagda Comfortglaset m a p stabilitet gentemot temperaturvariationer, fukt, saltdimma, tvättning och surt nedfall. Slutsatserna av dessa hårt accelererade provningar är entydiga: pyrolytiska tennoxidbeläggningar kan användas i kopplade tvåglasfönster. I vissa avseenden visade sig t o m det belagda glaset vara motståndskraftigare än det obelagda. Eftersom det på detta vis kan anses klarlagt att den pyrolytiska tennoxidbeläggningen uppfyller hårdast tänkbara krav ifråga om stabilitet, kommer fortsättningsvis endast de metallbaserade multilagren att diskuteras.

I figur 36 visades endast åldringseffekter hos en av selektivitetsparametrarna:  $R_{IR}$ . Även om  $T_{sol}$  och  $T_{öga}$  är lika väsentliga finns det skäl för att på detta vis koncentrera uppmärksamheten på att infrarödreflektionen behåller sitt höga värde (eller ekvivalent: emittansen förblir låg). Förändringar i  $R_{IR}$  är osynliga för ögat, och det är samtidigt det höga  $R_{IR}$ -värdet som ger energispareffekten. Ett fysikaliskt skäl att speciellt uppmärksamma denna parameter är, att åtminstone vid vissa fall av påkänningar, framträder förändringarna tydligare i IR-området än i synliga. Detta illustreras av de spektrala resultaten i figur 37a och b.





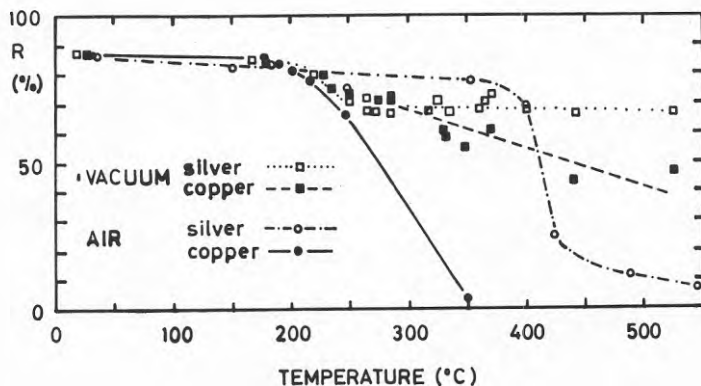
Figur 37. Transmittans- och reflektansspektra för multilager, före och efter värmebehandling:

- silverbaserat, värmebehandling i luft 350°C
- kopparbaserat, värmebehandling i luft 250°C.

Det är uppenbart att det sker någon nedbrytning i dessa multilager, som ger en stark försämring av IR-reflektansen, under det att den synliga transmission förändras mycket obetydligt. Observera att förändringen i transmittansen är ungefär lika stor i hela det synliga området, så man kan inte heller observera färgskiftningar. Det ligger nära till hands att föreslå öbildning i ädelmetallfilmen som orsak till försämringen i IR-reflektans. Man kan dock inte förutsätta att en ädelmetallfilm på glas som i figur 36, och en som är inbäddad mellan oxidlager uppträder likadant. Resultaten i figur 37a och b visar också att den kopparbaserade beläggningen försämras mer än den silverbaserade, trots att värmebehandlingen gjorts vid en lägre temperatur. Avsevärda effekter i transmittansen för 1-2  $\mu\text{m}$  kan också observeras.

Det är sannolikt att en fortskridande oxidation av kopparfilmen orsakar denna degradering.

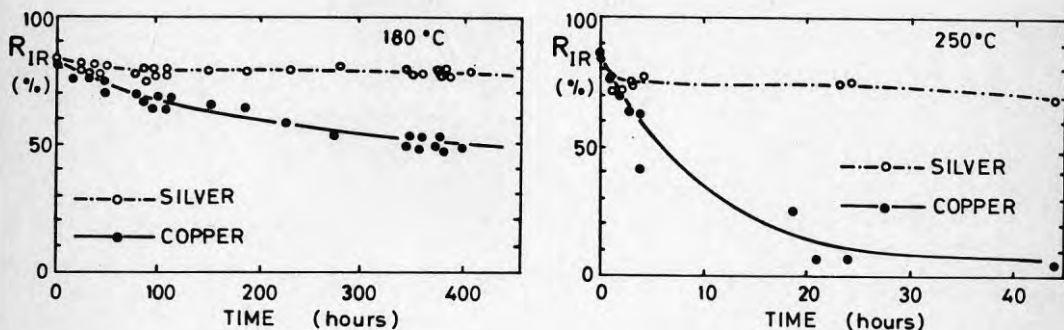
I figur 38 visas ytterligare resultat avseende värmebehandling av silver- och kopparbaserade multilager. I detta fall återgives reflektansen vid en enstaka representativ våglängd som funktion av behandlingstemperaturen ( $\approx 1$  timme). Värmebehandlingen har utförts både i luft och i en vakuummugn vid ett tryck under  $10^{-4}$  torr.



Figur 38. Infrarödreflektansen vid  $\lambda = 6 \mu\text{m}$  som funktion av värmebehandlingstemperaturen ( $\approx 1$  h) för ett silver- och ett kopparbaserat multilager i luft och vakuum.

Värmebehandlingen i luft bekräftar att infrarödreflektansen drastiskt reduceras för den kopparbaserade beläggningen i temperaturintervallet  $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$ , medan den silverbaserade klarar sig upp till ca  $400^{\circ}\text{C}$ . I vakuum blir skillnaderna betydligt mindre och först över  $350^{\circ}\text{C}$  klart framträdande. Lika viktigt som skillnaderna vid höga temperaturer, är det emellertid att observera det nästan identiska uppträdandet för temperaturer upp till  $200^{\circ}\text{C}$ . Slutsatsen av resultaten i figur 37 och 38 är att den relativt måttliga nedbrytningen under  $200^{\circ}\text{C}$  förefaller oberoende av atmosfären och sammanhänger sannolikt med diffusion mellan skikten. Över  $200^{\circ}\text{C}$  kan oxidation av metallen ske genom de omkringliggande oxidskikten och därför förstöres kopparskiktet snabbare. Med hjälp av djupprofil Augerspektra har vi kunnat konstatera att diffusion av koppar, speciellt i riktning mot glaset, har skett efter en veckas värmebehandling i luft vid  $145^{\circ}\text{C}$ . Det är för övrigt väl känt att just ädelmetallernas atomer har stor diffusionsbenägenhet. Ovanstående resonemang bekräftas i huvudsak av uppträdandet vid värmebehandling längre tid i något lägre temperatur.

i detta fall enbart i atmosfär. Den relativt måttliga temperaturhöjningen från  $180^{\circ}\text{C}$  till  $250^{\circ}\text{C}$  medför liksom i figur 38 en kraftigt accelererad nedbrytning av kopparfilmen.



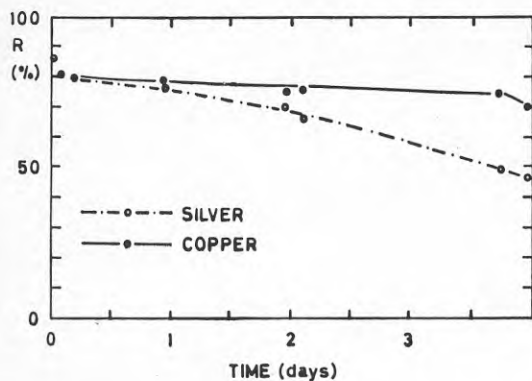
Figur 39a och b.

Infrarödreflektans vid  $6\ \mu\text{m}$  efter värmebehandling i luft vid (a) -  $180^{\circ}\text{C}$ , (b) -  $250^{\circ}\text{C}$ . Observera de olika tidsskalorna.

Det finns anledning att än en gång framhålla, att de värmebehandlingsförsök vars resultat beskrivits hittills, inte på något enkelt sätt kan sägas representera accelererad åldring vid normal användning. Värdet ligger i att de medger identifikation av skilda nedbrytningsmekanismer. Det vore t ex förhastat att taga resultaten i figurerna 37-39 till intäkt för påståendet att de kopparbaserade beläggningarna har sämre långtidsstabilitet vid normalanvändning. Det är fullt möjligt att oxidation av kopparfilmen i ett multilager kräver så hög temperatur att denna nedbrytningsmekanism är irrelevant.

För att ytterligare belysa komplexiteten i dessa problem visas i figur 40 effekterna på infrarödreflektansen av ett kondensationstest. Ett prov placeras därvid med beläggningen neråt mot ett bad av destillerat vatten, som värmes något över rumtemperatur. Infrarödreflektansen mätes som funktion av provtiden.

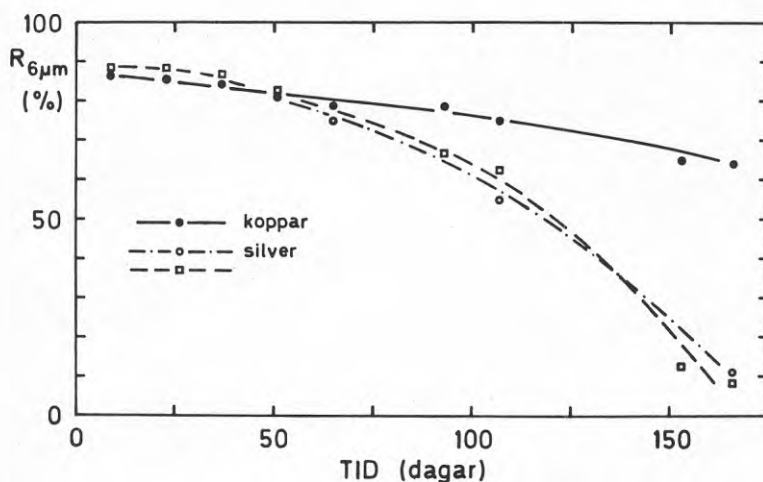
I detta test är uppenbarligen den kopparbaserade beläggningen motståndskraftigare än den silverbaserade. I detta fall uppträder förändringar i synliga spektrum innan infrarödreflektansen allvarligt försämrades. Likartade resultat erhöles i ett långtids exponeringstest, som i någon utsträckning liknar ordinär användning, utan att likväl motsvara en isolerrutas totala försegling mot skiftande



Figur 40

Reflektans vid  $\lambda = 6 \mu\text{m}$  som funktion av tiden under ett kondensationstest för ett silver- och ett kopparbaserat multilager.

atmosfär. Proverna placerades därvid mellan glasen i ett vanligt 2-glasfönster, som i sin helhet stod utomhus, endast skyddat för direkt regn. I figur 41 har uppritats infrarödreflektansen som funktion av tiden för ett koppar- och två silverbaserade multilager.



Figur 41. Infrarödreflektansen som funktion av exponeringstiden för två silver- och ett kopparbaserat multilager

Proverna har under dessa omständigheter med obetydlig fördröjning utsatts för utomhusklimatets temperatur- och fuktighetsvariationer. Vi noterar alltså att de kopparbaserade multilagren förefaller tåla dessa variationer bättre.

## 6. INVERKAN PÅ VÄRMEFLÖDET

Liksom i den föregående rapporten redovisas i detta sista kapitel. resultaten av beräkningar av värmeflöden genom fönster med selektiva beläggningar. De beräkningar som gjordes under förra kontraktperioden har förfinats i vissa delar, experimentella absorptionspektra har bestämts och slutligen har den totala energibesparingen per år räknats ut i ett samarbete med Institutionen för Byggnadskonstruktionslära i Lund.

I föregående slutrapport betonades den inverkan absorptionen i beläggningen har för det resulterande värmeflödet genom fönstret. Den absorberade strålningen, i motsats till den reflekterade, värmer glaset så att en del av strålningsenergin tillföres rummet som värme genom konvektiv överföring. Om beläggningen sitter på det inre glaset kommer enligt vår beräkningsmodell ungefär 70% av den absorberade effekten  $A_{sol}$  att tillföras rummet. Man kan därför utnyttja en ad hoc formel för effektiv solvärmetransmission:

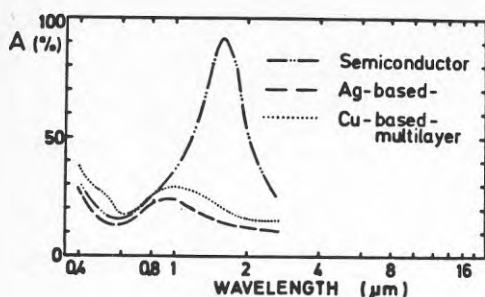
$$T_{eff} = T_{sol} + 0.7 \cdot A_{sol}$$

Trots att  $T_{sol}$  är klart högre för silverbaserade beläggningar än för koppardo, så medför den högre absorptionen att  $T_{eff}$  blir högre i den senare. Detta argument får givetvis inte överdrivas - det innebär endast att ur värmeeconomisk synpunkt är absorptionsförluster bättre än reflektionsförluster. Vid stark solinstrålning kan fö höga absorptionsvärden eventuellt vålla problem genom att glasrutan värms upp så mycket att termiska spänningar skadar infästningen.

I figur 42 återgives absorptionspektra för tre prover på olika beläggningar på glas: pyrolytisk tennoxid, silver- resp kopparbaserat multilager.

Absorptionsmaxima i figur 42 sammanhänger alla med förekomsten av lätttrörliga ledningselektroner i beläggningarna, men de stora skillnaderna i position och belopp visar likväl att principiellt olika mekanismer ligger bakom. I tennoxidbeläggningen fås maximal absorption vid övergången mellan transmitterande och reflekterande uppträdande.

Detta kan förklaras med en elementär gasmodell för de lätttrörliga ledningselektronerna i den dopade halvledaren. Absorptionens storlek bestäms av hur lätttrörliga elektronerna är och beläggningens tjock-

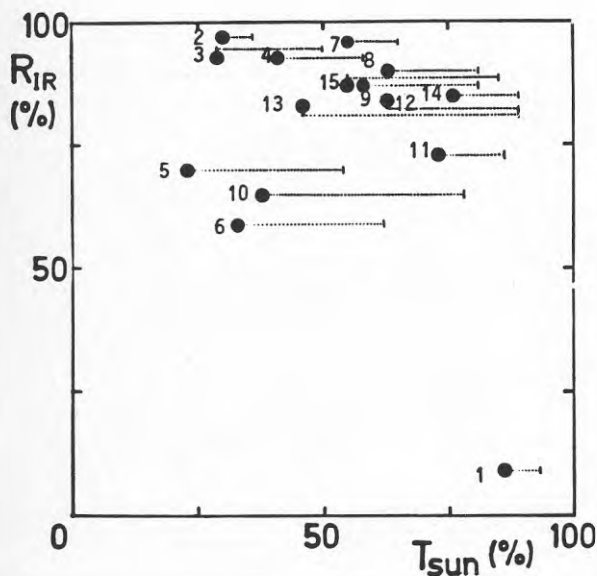


Figur 42

Experimentella absorptionspektra för pyrolytisk  $\text{SnO}_2$ , Ag- och Cu-baserade multilager.

lek. Eftersom detta maximum inträffar vid långa våglängder är emellertid solinstrålningens intensitet så låg, att den integrerade solabsorptionen trots allt inte blir så stor. I multilagren sker solabsorptionen vid kortare våglängder och dess storlek beror på ett samspel mellan metallskiktet och oxidskiktens tjocklekar. I koppar och guld inträffar s k interband-absorption genom excitation av de hårdare bundna elektronerna för våglängder under ca  $0.5 \mu\text{m}$ , vilket kan skönjas i figur 42.

I figur 43 visas de data, som behövs för att beräkna värmeflödet, för 15 prover av belagt glas. Både laboratorieförångade och kommersiella sputtrade prover har inkluderats, samt ett sputtrat i laboratorieskala



Figur 43.

Teckenförklaring

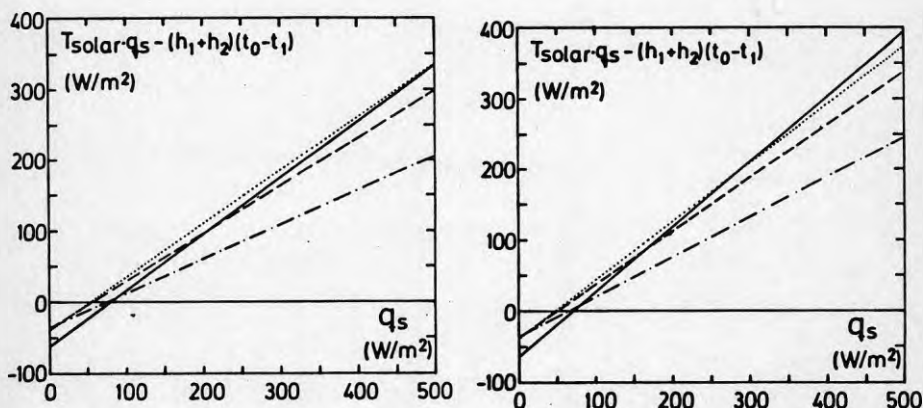
1. 4 mm floatglas
2. Tunn silverfilm
3. " guldfilm
4. " kopparfilm
5. " titannitridfilm
6. " titannitridfilm
7. Multilager:  $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$
8. "  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{In}_2\text{O}_3$
9. "  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{Cu}/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$
10. "  $\text{TiO}_2/\text{TiN}/\text{TiO}_2$
11. Tennoxid, odopad
12. " antimonodopad
13. " antimonoxidopad
14. " fluordopad
15. " ammoniumdopad

(nr 10). Figuren visar samhöriga värden på  $T_{sol}$  och  $R_{IR}$ , men dessutom har för varje prov ritats en punkterad stapel längs  $T_{sol}$ -axeln, vars längd motsvarar  $A_{sol}$ . Enligt formeln ovan för  $T_{eff}$  borde varje punkt förskjutas 70% av denna stapel åter höger, för att positionen skulle bli den rättvisande ur värmehushållningssynpunkt. Man kan med denna figur lätt observera att rangordningen mellan olika beläggningar kastas om på grund av denna korrektion. De utomordentligt goda selektiva egenskaperna hos tennoxidbeläggningarna och multilagren framgår tydligt i denna representation.

De tre parametrarna  $R_{IR}$ ,  $T_{sol}$  och  $A_{sol}$  erfordras för den modellberäkning av värmefflöde som funktion av solinstrålningens intensitet, som redovisades i föregående slutrapport. Ett av de antaganden som gjordes för denna ursprungliga beräkning var en konstant utomhustemperatur  $0^{\circ}\text{C}$  och inomhus  $20^{\circ}\text{C}$ . Detta kan sägas representera en vintersituation i Syd- och Mellansverige som ingalunda är orimlig. Vid höga värden på solinstrålningen är det dock osannolikt att yttertemperaturen förblir så låg. Av denna anledning undersöktes inverkan att låta utomhustemperaturen stiga linjärt med solintensiteten, så att den blir  $20^{\circ}\text{C}$  vid instrålningen  $q_s = 500 \text{ W/m}^2$ . Vi ansätter sålunda:

$$t_3 (^{\circ}\text{C}) = 0.04 \cdot q_s (\text{W/m}^2)$$

I figur 44 jämföres resultaten av denna beräkning (44b) med de ursprungliga för fixt  $t_3 = 0^{\circ}\text{C}$  (44a). Beräkningarna har gjorts för obelagt glas samt för beläggningarna 4, 8 och 14 i figur 43.



Figur 44. Resultande energiflöde genom ett 2-glasfönster med och utan beläggningar som funktion av insolationen  $q_s$ . Beläggningar som i figur 43.

- a - utomhustemperaturen  $t_3 = 0^{\circ}\text{C}$   
 b - utomhustemperaturen  $t_3 = 0.04 \cdot q_s (^{\circ}\text{C})$ .
- Normalt window,    - - - - - No 4,  
 - - - - - No 8                    . . . . . No 14.

Den ökande utomhustemperaturen i 44 b innebär naturligt nog att det totala värmeflödet in i rummet ökar vid hög insolation. Det innebär likaså att skärningspunkterna mellan linjen för obelagt glas och de för belagda glas förskjutes mot lägre effekt. Denna effekt utgör en gräns för den insolation under vilken den selektiva beläggningen ger en nettovinst.

För att göra en välgrundad bedömning av hur stor energibesparing en selektiv beläggning ger, krävs att beräkningarna kompletteras i ett viktigt avseende. Resultaten i figur 44 visar endast energibesparingen vid en viss insolation och utomhustemperatur. Det erfordras dessutom information om hur dessa fördelar sig över en eldningssäsong. Uppenbarligen är det soliga, kalla dagar som medför den största vinsten för ett selektivt fönster jämfört med ett vanligt. Genom ett samarbete med Institutionen för byggnadskonstruktionslära, Lunds tekniska högskola har beräkningar av denna karaktär utförts vars resultat ännu inte har publicerats. Under ledning av prof Adamson har energikonsumtionen i ett lågenergihus: ett tvåvånings radhus, studerats med speciellt hänsynstagande till fönstertyp och -areor (Adamson, 1981).

#### Tabell 3.

Selektivitetsdata, årligt värmebehov och energivinst enl. JULOTTA för olika fönstertyper och beläggningar på 4 mm glas.

Fönster Typ o beläggning	Selektivitet			Värmebehov kWh/år	Värmebespa- ring kWh/år, m <sup>2</sup>
	T <sub>sol</sub>	A <sub>sol</sub>	ε		
2-glas isolerruta				11629	-
3-glas isolerruta				10533	105
4-glas isolerruta				10072	149
2-glas isolerruta med argon och selek- tiv beläggning:					
SnO <sub>2</sub> (F) (lab)	0.76	0.13	0.15	9912	164
SnO <sub>2</sub> (lab)	0.73	0.13	0.27	10374	119
SnO <sub>2</sub> (saluförd)	0.55	0.30	0.13	9994	156
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.63	0.18	0.10	9973	156
SnO <sub>2</sub> /Ag/SnO <sub>2</sub>	0.63	0.16	0.12	10096	147
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.64	0.15	0.12	10079	148
SnO <sub>2</sub> /Au/SnO <sub>2</sub>	0.58	0.15	0.09	10127	144



Ett datorprogram JULOTTA har utvecklats, som tillåter beräkning av det totala årliga värmebehovet på basis av detaljerad inmatning av solintensitet och utomhustemperatur (Källblad, 1981). En serie beräkningar har utförts av det årliga värmebehovet för denna husmodell med totalt  $10.46 \text{ m}^2$  argonfyllda isolerrutor med ett antal olika beläggningar som diskuterats i denna rapport. Resultaten jämföres med motsvarande beräkningar för vanliga 2-, 3- och 4-glas isolerrutor och redovisas i tabell 3, nedan. Värdena för energibesparingen/ $\text{m}^2$  i sista kolumnen avser en jämförelse med 2-glas isolerrutor. Denna energivinst är den relevanta utgångspunkten för att beräkna lönsamheten för de energisnåla fönstren.

## 7. SLUTSATSER OCH REKOMMENDATIONER

I detta avsnitt listas slutsatserna av forskningsarbetet och de rekommendationer till fortsatt verksamhet som det föranlett. Presentationen görs i punktform och ungefär i den ordning de framkommit i den löpande texten.

### 7.1 SLUTSATSER

- Vid pyrolytisk sprayning kan dopning ske i aerosolen med hjälp av en separat dimgenerator, för undvikande av fällningsreaktioner.
- Substrattemperaturen har stor inverkan på depositionshastigheten vid fixt aerosolflöde.
- Lokaliseringen av spridningscentra i pyrolytiska  $\text{SnO}_2$ -filmer beror på den substrattemperatur vid vilken de preparerats.
- Av hittills provade dopämnen ger fluor den högsta selektiviteten.
- I praktiken göres de pyrolytiska tennoxidfilmerna tjockare än det fysikaliskt optimala för att undertrycka visuellt störande interferenseffekter.
- Silverfilmer med god homogenitet, och därmed bättre selektivitet, kan framställas med magnetronspattering.
- Lågt tryck och rf-assistans vid sputtering ökar silverfilmernas selektivitet,  $T_{\text{sol}} = 60\%$  och  $R_{\text{IR}} = 85\%$  har uppmätts.
- De optiska konstanterna och den elektriska ledningsförmågan hos de sputtrade silverfilmerna bekräftar den goda homogeniteten hos materialet.
- IR-reflektansen hos tunna, sputtrade titannitridfilmer har förbättrats genom substratvärmning till  $400^\circ\text{C}$ .
- För första gången har optiska konstanter bestämts för 12-30 mm tjocka TiN-filmer av god kvalitet. De har frielektronkaraktär, men i synliga området är  $n$  större och  $k$  mindre än för guld och silver.

- Titannitridfilmerna har en nära neutral transmission som i viss mån kan kontrolleras genom små tillsatser av kol.
- Vid 45<sup>o</sup> infall reduceras transmissionen genom belagda glas, 1-3%-enheter för multilager och 4-8%-enheter för de tjockare halvledarbeläggningarna i jämförelse med normalt infall.
- Pyrolytiska tennoxidbeläggningar är utomordentligt stabila och kan därför användas i kopplade 2-glasfönster. Livslängden hos ädelmetallbaserade multilager bestäms av isolerglasens försegling.
- Vid värmebehandling i luft över 200<sup>o</sup>C sker nedbrytning av kopparbaserade beläggningar genom oxidation.
- Under 200<sup>o</sup>C orsakas nedbrytningen huvudsakligen av ädelmetallens diffusion.
- Vid fuktexponering är kopparbaserade multilager motståndskraftigare än silverbaserade.
- Beräkningar av besparingseffekten med energisnåla fönster har utförts. 2-glasisolerrutor med selektiv beläggning och argonfyllning reducerar värmebehovet med ca 150 kWh/m<sup>2</sup>,år i jämförelse med vanliga isolerrutor. Denna besparing är klart större än vad som uppnås med 3-glasfönster.

## 7.2 REKOMMENDATIONER FÖR FORTSATT FORSKNINGS- OCH UTVECKLINGSARBETE

- Detaljerade studier av karaktär och lokalisering av spridningscentra i pyrolytiska tennoxidfilmer.
- Sök en mikroskopisk beskrivning av skillnaderna mellan sprayad och sputtrad tennoxid. Det är angeläget att utveckla en sputterteknik för tennoxid som ger högre IR-reflektans.
- Undersök om variationer i sputterbetingelserna påverkar silverfilmens homogenitet i multilager, och om detta kan förbättra resulterande prestanda.
- Preparera och evaluera i laboratorieskala nitridbaserade multilager.

- Undersök alternativa material, speciellt natriumdopat wolframbrons som selektivt skikt.
- Undersök om spärrskikt mot diffusion kan förbättra stabiliteten hos ädelmetallbaserade multilager.
- Utveckla mätteknik för fältstudier, dvs icke-förstörande på monterade isolerrutor, av emittansen hos selektiva fönster.

## 8. REFERENSER

Denna lista över referenser är mycket ofullständig. Originalarbetena, som förtecknats i avsnitt 1.2, är väsentligt bättre utrustade i detta avseende.

Adamson B., 1980, Design of low-energy houses, IEA Window Workshop, Delft, Internrapport BKL 1981:1(E).

Howson R.P., Ridge M.I., Suzuki K., 1983, Optimized transparent and heat reflecting oxide and nitride films i "Optical Materials and Process Technology for Energy Efficiency and Solar Applications" (Ed. Lampert C.M.) Proc. SPIE vol. 482, 14.

Karlsson B., Ribbing C-G., 1982, Optical properties of transparent heat-mirrors based on thin films of TiN, ZrN and HfN i "Optical Coatings for Energy Efficiency and Solar Applications" (Ed. Lampert C.M.), Proc. SPIE, vol. 324, 52.

Karlsson B., Sundgren J-E., Johansson B-O., 1981, Optical properties and spectral selectivity of titanium-carbides, -nitrides and -carbonitrides, UPTec 8198 R (Internrapport, Inst. för teknologi, Uppsala universitet).

Karlsson T., Roos A., Ribbing C-G., 1982, Optical selectivity and crystallization in pyrolytic SnO<sub>2</sub>-films, Physica Scripta 25, 772-774.

Källblad K., Higgs F., 1981, Building energy use modelling in Sweden by JULOTTA, Proc. 3<sup>rd</sup> Intern. Conf. Energy, Berlin.

Marinko J., 1984, Investigation of fluorine doped SnO<sub>2</sub>-films, UPTec 8489 E, sept-1984 (Internrapport, Inst. för teknologi, Uppsala Universitet).

Richmond J.C., 1980, Measurement of the optical properties of solar energy materials in "High Temperatures - High Pressures, vol. 12, 465.

Valkonen E., Karlsson T., Karlsson B., Johansson B-O., 1983, Selective transmission of thin TiN-films i "Thin Film Technologies" (Ed. Jacobsson J.R.) Proc. SPIE, vol. 401, 375.

Viverito T.R., Rilee E.W., Slack L.H., 1975, Am. Ceramic Soc. Bull. 54:2, 217.



Denna rapport hänför sig till forskningsanslag 821669-8  
från Statens råd för byggnadsforskning till Institutionen  
för teknologi, Uppsala universitet, Uppsala.

R111: 1986

ISBN 91-540-4652-1

Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm

Art.nr: 6706111

Abonnemangsgrupp:  
Z. Konstruktioner och material

Distribution:  
Svensk Byggtjänst, Box 7853  
103 99 Stockholm

Cirkapris: 30 kr exkl moms