[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C23C 14/06
C01B 21/082 C03C 3/32
F24J 2/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94194592.8

[45]授权公告日 2001 年 9 月 12 日

[11]授权公告号 CN 1070933C

[22]申请日 1994.12.19
[21]申请号 94194592.8
[30]优先权
[32]1993.12.23 [33]DE [31]P4344258.7
[86]国际申请 PCT/EP94/04213 1994.12.19
[87]国际公布 WO95/17533 德 1995.6.29
[85]进入国家阶段日期 1996.6.21
[73]专利权人 米莱丁·P·拉扎洛夫
地址 联邦德国慕尼黑
共同专利权人 伊莎贝拉·维罗尼卡·梅耶
[72]发明人 M·P·拉扎洛夫
[56]参考文献

DE3522427A	1986. 2.20 _
EP0488180A	1992. 6. 3 _
EP0564709A	1993.10.13 _

审查员 魏保志

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 林蕴和

权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图页数 9 页

[54]发明名称 含元素周期表第 IVB 族中金属、氮和氧的化合物材料及其制备方法

[57]摘要

本发明涉及含元素周期表第ⅣB 族中金属、氮和氧的化合物材料，这种材料的 光学性质和 电学性质可以应用小的空隙在宽度的范围内加以调节，而无需改变其化学组成 。这材料特别适用作太阳能和发电工业上的选择性辐射转换层。除其它制造方法以外 ，可用活性蒸发方法将这种材料溶积在衬底上形成薄的涂层。

ISSN1008-4274

01.01.31

权 利 要 求 书

1. 含一种或多种元素周期表第 IVB 族中金属、氮和氧的化合物材料，其特征在于体积的 2-45%由大小为 0.125 nm^3-1000000 nm^3 的空隙构成，其余体积含有通式为 MN_xO_y 的化合物，其中 M 是元素周期表第 IVB 族中的金属，x=0.1-1.7，y=0.1-1.7。

2. 如权利要求 1 所述的材料，其特征在于其余的体积还含有如下一种或多种化合物：

MN_x, x=0.7-1.2,

MO_x, x=0.7-1.2,

M-O 体系的 Magnelli 相，

MO_2,

M_2N,

其中 M 是元素周期表第 IVB 族中的金属。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的材料，其特征在于所述的元素周期表第 IVB 族中金属是钛、锆、铪、或其中二种或三种金属的混合物。

4. 如权利要求 1 所述的材料，其特征在于它也含有少量元素周期表第 IVB 族中金属的碳化合物。

5. 如权利要求 1 所述的材料，其特征在于 0.0709 nm X 射线波长的折射率实数部分在 0.9999984-0.9999974 之间，材料的质量密度在 3.7-4.5 g/cm^3 之间。

6. 如权利要求 1 所述的材料，其特征在于 0.5-4.5μm 之间波长的复数折射率介于典型的金属性和典型的介电性之间，和/或薄层的电阻率在 30-30000μΩ.cm 之间。

7. 如权利要求 1 所述的材料，其特征在于所述的材料为薄层，它的厚度在 3nm-3mm 之间。

8. 如权利要求 1 所述的材料，其特征在于所述的材料为薄层，它的厚度为 30-120nm。

9. 如权利要求 1 所述的材料，其特征在于将薄层涂在有任何几何形状的金属衬底上，衬底是钼、银、金、铜、铝、钨、镍、铬、锆、钛、铪、钽、铌、钒、铁或它们的合金，再用至少一个选自 SiO_2、ZrO_2、HfO_2、Al_2O_3 或 Y_2O_3 的一种或多种氧化物涂层涂在所述的薄层上。

10. 如权利要求 1 所述的材料作为将辐射能转化成热能的吸收层的应用，其特征在于薄层与衬底的结合体吸收某些波长的辐射能，并将入射的辐射能转化成热能。

11. 如权利要求 10 所述的应用，其特征在于材料中空隙占体积的 20-30%，层的厚度为 40-70nm，铜、钼或铝用作金属衬底。

12. 用活性真空淀积方法生产如权利要求 1-9 中任一项所述的材料的薄层的方法，其特征在于在将元素周期表第 IVB 族中金属淀积在衬底上的过程中形成氧化物，氮化物或碳化物，所述的衬底保持在含 N_2、O_2、CH_4 和/或惰性气体中至少之一的气氛中，借助于气体压力 $P_{总}$、汽化速度 r、衬底温度 $T_{衬底}$以及金属源与衬底间的距离 l 可以控制金属颗粒在可加热衬底上的淀积，选择的生产参数如下：

$T_{底板}$＝20-400℃，

l＝0.01-1.5 m ，

N_2 和 O_2 的分压比：$(p_{N2/pO2})$=1-2000

$p_{总}$＝2×10^{-5}hPa-4×10^{-2}hPa

r=0.01-60nm/s

结果形成空隙体积百分数为 2-45%(体积)的薄层，空隙的大小在 0.5^3nm^3-100^3nm^3 之间。

13. 如权利要求 12 所述的方法，其特征在于气氛也含有 H_2O 和碳的挥发性化合物。

14. 如权利要求 12 或 13 所述的方法，其特征在于通过在真空室中蒸发将元素周期表第 IVB 族中金属淀积到平均离蒸发坩埚 0.01-1.5m 的衬底上，气氛用一个或多个气体进料阀或气体流量计

以及用质谱仪测量和调节分压而被维持，气氛含有 N_2、O_2、CH_4 和惰性气体中至少一种气体，衬底加热器借助于调节器将衬底温度调节在 20-400℃范围内，蒸发速率用石英晶体振荡器进行测器，它的信号借助于调节器传递到蒸发器，设定所需的蒸发的速率，用总气体压力计辅助测量总气体压力。

01.01.31

说　明　书

含元素周期表第 IVB 族中金属、氮和氧的化合物材料及其制备方法

本发明涉及含有元素周期表第 IVB 族中金属、氮和氧的化合物材料及其制备方法和用途。

含氮和氧的钛化合物具有许多已知的物质性质，因此它可以广泛地应用于工业上。例如，二氧化钛是白色墙壁涂料的主要成分，但它也用于太阳能电池。化合物 TiN 已知为一种导电陶瓷，它的特点是具有高的电阻和硬度。用它可以硬化工具，在半导体工业上这种化合物用作硅和铝之间的扩散势垒区。TiN 和二氧化钛相的混合物还未被彻底研究过。对于实际用途，综合二种性质（介电性和金属性）的材料是非常有吸引力的。

公报 DE－OS 3,522,427A1 的作者揭示了一种含钛和氮的材料，通过混入氧可使它的电学性质适于各种用途。这就使得它的化学组成发生变化，并对它的其它物理和化学性质如粘合性、耐腐蚀性、耐温性或硬度产生不利影响。特别不利的是，当这种材料暴露在空气中时会被氧化。但由于所需的性质取决于氧的含量，所以这些性质随时间而变化，这就妨碍了实际应用。

在 Blickensderfer 等的美国专利说明书 US 4,098,956 中，公开了一种有 TiN_xO_y 涂层的选择性吸收材料，专利权人揭示了涂层中氧和碳的含量。空隙没有被专利权人当作决定性的特征，也没有被认为是对用途必不可少的性质。美国专利 4,098,956 的主题的缺点是，只有通过改变化学组成才能使光学性质适合于各种需要。这些化学组成的必要变化可能导致失去其它必要的性质如粘合性。作者在如

下出版物中揭示了这些缺点：Blickensderfer，R.，D. K. Deardorff，R. L. Lincoln，1977.“用作选择性太阳能吸收层的 TiN_x 和 ZrN_x 薄膜的光谱反射率”，太阳能 19:429－432，其中也指出了这种材料的降解问题。

除了对 TiN（如参见 DE 3,210,420 或 DE 3,300,694）和对二氧化钛（如参见 DE 3,116,677）的各种研究外，Vogelzang 等也研究了氧氮化钛（TiN_xO_y）（Vogelzang，E.，J. Sjollema，H. J. Boer，J. Th. M. DeHosson. 1987.“TiN_xO_y 化合物的光学吸收”，J. Appl. Phys. 61(9)：4606－4611）。在所述的研究中，除其它测量值以外，还公开了对应于 0.4－30μm 范围内波长的复数（complex value）介电常数 e(λ)。如果用这些公开的数值和 Fresnel 理论计算反射度和透射度，计算的结果将与作者在同一工作中公开的结果不一致。因此可以假定，在测量 e(λ)值时产生了误差。所以在该研究中对光学性质和介电性质的解释是不充分的。因此，实际应用就不可能。

在公开说明书 DE 3,640,081A1 中公开了含钛、氮和碳的化合物。作为特征要求，氧的含量高于氮或碳的含量。但在这个专利中也没有注意空隙部分。

在公开说明书 DE 3,637,810A1 中揭示了含钛、氮和碳材料的制备方法。人们已知，用离子电镀法会产生高密度的涂层。因此，其出发点是使这些涂层中缺乏空隙。在文献中经常描述含有空隙的材料，如对于 TiN 薄层（如参见，Martin，P. J.，R. P. Netterfield and W. G. Sainty，“用活性蒸发和活性离子束喷涂方法制成的 TiN_x 的光学性质”，Vacuum 32（1982），359－362 或 DE 4,207,368A1），尤其是 Schellinger 等对于 TiN_xO_y 的描述（Schellinger，H.，M. Lazarov，H. Klank，R. Sizmann，“Thermal and chemical metallic－dielectric transition of TiN_xO_y－Cu absorber tandems”，Proc. SPIE 2017，“Optical Materials Technology for Energy

Efficiency and Solar Energy Conversion XII",1993,345—356 页)。目前迄今为止所有作者仅描述空隙的存在。还未对空隙进行定量分析。

专利说明书 DT 2,216,432 C3 中公开具有敞开空隙的多孔性二氧化钛。所述的空隙具有非常大的体积。

材料的光学性质和电学性质可划分为介电性质和金属性质,这对材料的用途是起决定性作用的。然而就许多用途而言,需要综合这两种性质。在吸收层—反射层结合体中(例如参见 DE 2,639,388C2 或 DE 2,734,544C2)纯金属和电介质都不能选择性地吸收太阳射线。掺杂和未掺杂的半导体可部分满足这种需求,且被用于许多用途。如果人们设想选择性吸收层,半导体特有的固定带隙(band gaps)和比较平坦的吸收曲线对高的选择性是有妨碍的。

DE—OS—35 22 427 涉及一种导电测温和测量拉伸的探头的制备方法,所述的探头用活性离子蒸发或直流电的或高频磁控管的尘化方法涂布氧氮化钛。

GB—A—2,186,294 涉及采用喷镀方法将由 TiOCN、ZrOCN 和/或 HfOCN 制成的黑色硬装饰层涂在表带或眼镜架上的方法。

EP—A—0 564 709 涉及一种涂有一层高折射(hochbrechend)材料和一层低折射(niedrigbrechend)材料的玻璃物质。高折射材料层由铪、锆、钽或钛的氧氮化物构成。用喷镀法将层系涂布在该物质上,产生无空隙的高密度涂层。

US 4,861,699 涉及通过喷镀硬而透明的 TiON 在玻璃载体上镀上红外反射层材料(stapeln)的方法。

JP—A—57—2875 涉及用 TiN_xO_y 和 $TiO_zC_xN_y$ 制造耐磨耐腐蚀有色涂层的方法,这种涂层例如可以用作手表的装饰物。

JP—A—63 125 658 涉及用 0.14μmTi—O—N 化合物对钟表零件进行装饰涂层的方法。JP—A—63—247 350 也描述了用氧碳亚硝

酸钛（Titanoxicarbonnitrit）制造装饰涂层的方法。

本发明的任务在于提供一种材料，这种材料不仅广泛地适用于太阳能和发电工业，又可用作各种用途的装饰层。因此，这种材料的性质应既不是纯金属性质又不是介电性质的。本发明的另一个任务在于提供一种制造本发明材料的方法。

为完成上述任务，本发明提供一种含有元素周期表中第 IVB 族中一种或多种金属、氮和氧的化合物材料，占所述材料中体积的 2－45%，较好的为 5－40%，最好的为 10－28%由空隙构成，所述空隙的大小为（0.5 nm）^{3}－（100 nm）^{3}。所述材料的其余体积（98－55%，最好为 95－60%）显示：元素周期表中第 IVB 族中金属与氮和氧的组成为 1：（0.1 -1.7）：（0.1 -1.7），最好的为 1：（0.25 -1.5）：（0.25 -1.5）。所述材料的分子式为 MN_xO_y，式中 M 是周期表中第 IVB 族的金属，x 和 y 在 0.1 -1.7 之间。上述比率是指微粒数（particle number）比或摩尔比。对于空隙的大小而言，优选的是空隙出现在较小的范围，即最好不大于（15 nm）^{3}。材料的“其余体积”最好含有一种或多种选自 MN_x（x=0.7-1.2）、M－O 体系的 Magnelli 相（M_nO_{2n-1}）、MO_2、M_2N（其中 M 是元素周期表中第 IVB 族中的金属）的化合物以及约 0－30%，最好的为 0.5－5%元素周期表第 IVB 族中金属的碳化合物。这些优选补充的化合物扩大了重要的应用选择范围。对许多用途而言，少量碳化钛杂质对许多性质没有干扰作用，而可以使生产成本降低。本发明材料中的化学相主要以晶相或非晶相形式存在的可能性可以覆盖各种应用领域，例如，晶相的可用作半导体工业中的扩散势垒区，非晶相的可用作装饰层。元素周期表第 IVB 族中金属为钛、锆、铪或二种或三种金属的混合物，优选的是钛。

本发明的材料可用如下事实进一步加以描述。

如果 p 是材料所含的各个化合物质量密度的平均值，p_m 是包括

空隙的质量密度，则

$$\frac{P-P_m}{P_m}$$

的值在0.02 -0.5之间。

另外，优选的是，本发明的材料具有粒径分布(size disturbution)fractal 空隙。通过对空隙类型的限定，使本发明的材料明显区别于由于变化的晶格常数和高的缺陷密度（晶格中失去原子的）而使质量密度减少的材料。限定的空隙量和空隙分布可使本发明的材料用作中子散射器研究的标准。

本发明材料的另一个特点是，对波长为0.0709 nm的X射线的折射率的实际部分在 0.9999984-0.9999973 之间。本发明材料的质量密度优选在 3.7-4.5 g/cm^3 之间，最好在 3.8-4.2 g/cm^3。由于这些性质，本发明的材料也适用作测量薄膜密度的标准。

本发明材料的还一个性质是，对在 0.5-4.5μm 波长的复数（complex-valued）折射率既不显示典型的金属性质，也不显示典型的介电性质。这种性质使本发明的材料非常适用作辐射能转换材料。将辐射能转换成热能的应用需要红外区的光学性质，所述的性质既不是金属的性质，也不是电介质的性质。金属性质可用 Drude 理论解释，而介电性质有很小的折射率的虚部分。就本发明材料而言，电子能量损失能谱学测量（elektronenverlustspektroskopische Messung）显示了一个在Drude 理论的意义上可解释为等离子（plasma）波长 λ_p 的峰。λ_p 在 1.1-0.1μm 之间。然而，该等离子波长与光学常数的典型金属性质（可用Drude 理论说明）无关。

本发明的材料最好是粉末或玻璃。这样可使本发明的材料用于容积吸收层的领域。

如果使用钛、锆或铪化合物的混合物，它使本发明材料的应用

领域扩大到需要高温稳定性的领域。锆或铪化合物显示了比钛化合物更高的热稳定性，而且耐扩散过程。

本发明最好是薄的涂层，这种涂层的厚度为 3 nm-3 mm,较好的为 10 nm-2 mm,特别好的为 30－71 nm。因此，薄层最好具有针状（kollumnare）显微结构。这样可以用于多孔或粗糙的层。用本发明材料制成的薄层的电阻率为 30－30000μΩ.cm，较好的为 100－6000μΩ.cm，特别好的为 2000－3000μΩ.cm。这种性质可以用于半导体工业，半导体工业上总是需要可变的电阻率，由于成本的原因都应该方便地改变生产方法，以满足这些性质。通过选择空隙率可以毫无困难地调节电阻率。如果无空隙材料的电阻率为起点，则添加空隙电阻率就增加。例如，就 $TiN_{0.98}O_{0.2}$ 而言，如果空隙率为 3%，则它的电阻率为 70μΩ.cm，如果空隙率为 40%，电阻率的值就增加到 650μΩ.cm。

如果在材料中还有其它补充的化合物，它们无需以相同的比率出现在薄层的每一个深度（Tiefe）。这样它可用作梯度涂层，例如就选择性涂层而言，需要随层的厚度改变其光学性质。通过改变化合物或改变空隙率，可以容易地达到这个目的。空隙率最好随薄层的深度而变化。优选的是，以总厚度为基准，至多 0－50%的薄层含有 TiO_2、ZrO_2 或 HfO_2。

这种材料适于最上层有电学性质的用途，如对于绝缘体。

本发明材料最好以薄层形式涂在如下金属衬底上:钼、银、金、铜、铝、钨、镍、铬、锆、钛、铪、钽、铌、钒、铁和它们的合金。金属衬底又可用涂布方法涂在任何其它固体载体上。金属衬底最好是用轧制方法或浇铸方法制造且含有杂质的衬底。形成薄涂层的本发明材料最好涂在粗糙的衬底上,它的粗糙度用与平均值误差的统计分布来表征,这种分布的标准误差在 0－1500 nm,最好在 40－120 nm 之间。

粗糙度使得有可能更好地吸收短波长，因此，使它能用作吸收层—反射层结合体(tandem)。

在形成薄层的本发明材料上还可以涂上至少一层含一种或多种氧化物的薄层，所述的氧化物优选是 SiO_2、ZrO_2、HfO_2、Al_2O_3、Y_2O_3。涂有这种厚度最好小于 60 nm 的氧化物涂层的材料可以被钝化，以延长其使用寿命。优选涂有 1—45 氧化物层的由本发明材料构成的层系统(Schichtsystem)可被用作抗反射过滤层。系统的氧化物和涂层的厚度可用算法(algorithmus)加以选择，以使特定波长范围内的反射特别高。合适的算法可取自有关的文献(如 Eisenhammer, T., M. Lazarov, N. Leutbaecher, U. Schoeffel and R. Sizmann. 1993. " Optimazation of interference filters with genetic algorithms, applied to silver — based heat mirror". Applied Optics. 32)。涂有本发明材料的这种涂层体系可以有降低反射作用，同时也能更好地吸收特定波长。优选的是，每个抗反射涂层厚度与所用氧化物的折射率(在可见光范围内测量)乘积的总和在 20—180 nm，最好在 80—110 nm 之间。

如上所述，加入空隙可以平衡各种竞争的性质，如电学性质和金属性质。除光学性质以外，也可相应地改变电学性质。材料中 20—25%(体积)的空隙率可带来优选为 3.500$\mu\Omega$x cm 的电阻率。较高的空隙率可以得到较高的电阻率值。仅调节空隙就可控制电阻率的变化，且解释等离子区频率对光学性质的影响。仅仅这样就可以有控制地设计这种材料的性质，这种性质对某些用途是重要的，如用作选择性吸收层。

具有可调节性质(如抗阳电性和抗温性)的本发明材料可用于各种工业部门。

在太阳能领域：如果用涂布方法将空隙率优选为 22—26%(体积)的本发明材料涂在优选为铜、钼或铝上，涂层的厚度优选为 40—

70 nm，则形成选择性吸收层。所述的吸收层无需将太阳辐射聚焦就可将入射的太阳辐射转化为温度约为400℃的热能。另外，通过调节化学组成和空隙率可以使材料的性质适合于从太阳辐射中获得最佳的回收率，所述的回收率取决于热能所需的温度、气候和聚光。对于太阳能用途而言，最好将材料以薄层形式涂在有任何几何形状的金属衬底上，涂层的厚度最好选在40—80 nm范围内，这样薄层和金属衬底的结合体(combination)可用作选择性吸收层吸收特定的波长，将入射的太阳辐射转化成热能。这里优选地吸收在0.3—1.5μm范围内的波长。对于太阳能应用而言，本发明材料的空隙率最好为20—30%(体积)，层的厚度为40—70 nm，所用的金属衬底最好为铜或铝。另外，可以使用厚度在70—120nm，最好在85—100 nm之间的SiO_2抗反射层。对太阳能用途而言，辐射能被吸收在材料中，由此材料被加热，热能经与热载体的接触而被带走。所述的热载体可一种或多种的水相。吸收层可以安装在任何类型的太阳辐射收集器中。

在半导体工业中：人们已知，银和金可以扩散通过TiN薄层。这种扩散速度小得难于控制。用本发明的材料可以明显增加所述的扩散速度，同时该层的电学性质可设定在宽的范围内。特别是，可使电阻率增大(优选的为1000—30000μΩx cm)。因此，可以通过回火方法制备银和金的电路板轨迹。用作克罗克斯辐射计(Lichmuehle)叶片的涂层：如果铜、银或铝涂覆优选用云母或气凝胶制成的绝热薄片，涂层的厚度约为200—1000 nm，然后用本发明的材料涂布，涂层的厚度优选为40—150 nm，则产生选择性的辐射转换层，这种薄片非常适用作轻型轧机的叶片。

用作装饰层：本发明的材料优选地适用作装饰层，如果将本发明的材料涂在衬底上，厚度为15—100 nm，优选地为30—50 nm，则通过这种结合物的干扰作用会产生颜色的视觉印象。本发明的材料和衬底可被薄(约60—120 nm)的优选为半透明层所覆盖。

在发电设备技术中：本发明的材料还适用作将热能转化成电流的选择性辐射发射层，当本发明的材料被加热，并作为选择性辐射发射层释放热能时，这种热能被光电池转化成电流。在发电工业上用作选择性发射层时，优选的是，衬底（优选的为钼）上本发明材料涂层的厚度达 50－500 nm，最好的为约 100－200 nm，材料的空隙率为 7－20%（体积）。因为本发明的材料是温度稳定的，所以发射层可被加热到高于 900℃的温度。

在药物上：在介电性质和金属性质之间的互换是在毫微米级上。人们知道：金属如银具有抗灭菌作用，虽然细菌易于粘附在金属上且形成薄膜，但它们会死在上面。在那里也可能存在新的病菌，因为它们与金属不接触，所以它们不会被杀死。介电材料具有排斥病菌的性质。因为本发明的材料既有灭菌性质（金属的）又有排斥病菌的性质（介电），细菌被杀死，但不会仍粘附在那里。灭菌作用保持不变。

这种广泛的应用范围来源于用空隙控制物理性质。借助于 Bruggeman 的有效介质理论可方便地预料这种控制作用，该理论将材料看作空隙和所参与的相的混合物。本发明的显著优点在于，所需的光学性质和电学性质不仅可由化学组成来调节，而且还可用空隙来调节。因此，重要的性质如粘合性、温度稳定性、耐腐蚀性等可以保持不变，这些性质主要取决于化学。

本发明的其它性质为：

元素周期表第 IVB 族中的金属、氮和氧、以及由它们形成的化合物是无毒的，钛、锆或铪与氮和氧形成的化合物是温度稳定的，坚硬的，且与如铁或铜一类的金属相比重量较轻。

本发明还提供一种用活性真空淀积方法生产本发明材料的薄层的方法。根据该方法，在将元素周期表第 IVB 族中金属淀积在衬底上的过程中形成氧化物，氮化物或碳化物，所述的衬底保持在含 N_2、O_2、CH_4 和/或惰性气体中至少之一的气氛中。这样借助于气体压力

$P_{总}$、蒸发速度 r、衬底温度 $T_{衬底}$ 以及金属源与衬底间的距离 l 可以控制金属颗粒在可加热衬底上的凝聚，以便空隙体积的份额达到 2—45%（体积），空隙的大小在 $(0.5\ nm)^3$—$(100\ nm)^3$ 之间。选择的生产参数如下：

$T_{衬底}$=20—400℃，

l=0.01—1.5 m，

N_2 和 O_2 的分压比：(p_{N_2}/p_{O_2})=1—2000

$p_{总}=2\times10^{-5}$ hPa—4×10^{-2}hPa

r=0.01—60 nm/s。

就生产工艺而言，必须设定生产参数，以便可以预料空隙率。这个可用如下方法办到：以下的适用于优选在 100—220℃之间的衬底温度和优选在 0.5 — 1.2 m 之间的蒸发源与衬底间的距离 l：

如果

$$K = \rho_{总} \cdot r/l = (1\ 至\ 3) \cdot 10^{-4} \frac{mBar\ nm}{sm}$$

并且总气体压力 $p_{总}$ 在 2×10^{-3}—2×10^{-2} hPa 之间，则空隙的体积百分数达到 34%。

如果在如下公式范围内进行选择，

$$K = \rho_{总} \cdot r/l = (0{,}2\ 至\ 0{,}5) \cdot 10^{-4} \frac{mBar\ nm}{sm}$$

则空隙的体积百分数为 20%。通过按如下公式选择 K 值可以将体积百分数限定在 20—30%之间。

$$K = ((0{,}04\ 至\ 0{,}2) \cdot 所需的空隙率 - 0{,}7) \cdot 10^{-4} \frac{mBar\ nm}{sm}$$

因此，用总压力 $P_{总}$、汽化速度 r 以及距离 l 可以在本发明的材料中得到所需的空隙率。

类似地，对于优选为 250—400℃的衬底温度和优选为 0.5—1.2 m 的 l 可用如下方法控制涂层中的空隙体积百分数：

如果

$$K = (6 \text{ 至 } 8) \cdot 10^{-4} \frac{mBar\ nm}{sm}$$

并且总气体压力 $p_{总}$ 在 $2\times10^{-2}-4\times10^{-2}$ hPa 之间，则空隙的体积百分数达到 40%。如果 K 按如下公式选择

$$K = (0{,}8 \text{ 至 } 1{,}9) \cdot 10^{-4} \frac{mBar\ nm}{sm}$$

则空隙的体积百分数为 20%。为得到 20—40%之间的值，则必须按如下公式选择 K：

$$K = ((0{,}12 \text{ 至 } 0{,}31) \cdot \text{所需的空隙率} - 0{,}4) \cdot 10^{-4} \frac{mBar\ nm}{sm}$$

中间的体积百分数当然可以按线性内插法来确定。在低的速度 0.01—0.1 nm/s 和低的气体压力 $10^{-4}-2\times10^{-4}$mBar 的条件下可以得到小的空隙体积百分数(2—20%)。在高的总气体压力$>4\times10^{-2}$ nBar 的条件下可以得到非常大的空隙百分数(>40%)。在这些气体压力下材料可以松散结合形式存在。根据本发明最好将涂料涂在钼、银、金、铜、铝、钨、镍、铬、锆、钛、铪、钽、铌、钒、铁或它们合金的衬底上。为了生产没有衬底的块状材料，如下两种方法是合适的：

在任意厚度的NaCl、KBr 或其它盐上进行 PVD 淀积。然后将盐溶解在水中，留下本发明的材料。

在低熔点的金属如铜、铝、锡或黄铜的薄膜上进行淀积。然后在高真空(10^{-10})和接近于金属熔点的温度下加热该材料和衬底，结果金属衬底蒸发了。剩下的是本发明的材料。

涂层的厚度是任选的，优选的是 30—120 nm。气氛最好也可含水和挥发性的碳化合物。这样可进一步降低生产成本。在许多情况

01.01.31

下可以设想完全用水代替氧气或通入空气。

在本发明的方法中，在真空淀积室中，用蒸发方法将元素周期表第 IVB 族中的金属从坩埚中淀积到距离 0.01—1.5 m 的衬底上。气氛可用一个或多个气体计量阀或气体流量计以及用质谱仪测量和调节分压而维持。气氛含有 N_2、O_2、CH_4 和惰性气体中至少一种气体。用调节器(优选的为 PiD 调节器)将衬底温度调节在 20—400℃范围内。蒸发速率用石英晶体振荡器进行测量，它的信号借助于调节器(优选的为 PiD 调节器)控制蒸发器的功率。设定所需的蒸发。用该装置可以得到上述的涂层参数。另外，总气体压力用总气体压力计进行测量。用于蒸发的是电子束蒸发器和/或电阻蒸发器和/或感应蒸发器。当使用电阻蒸发器或感应蒸发器时，本发明装置的成本就较低。优选用辐射加热方法将衬底加热并调节到 20—400℃间所需的衬底温度。感应加热方法或电阻加热方法也是适用的。

优选在分隔的可抽真空的室内蒸发金属。用隔膜(Blende)将该室与含有气氛和衬底的室相连接，蒸发的金属通过该隔膜到达衬底。这种实施方式容许更高的总压力，而不会减少蒸发器的工作寿命。

气氛混合物最好用独立的气体流量计或用质谱仪加以控制。例如，摩擦气压计或 baratron 适于测量 $p_{总}$ 的值。用本发明的装置也可生产梯度层。在这些层中组成随涂层的深度变化。这可以用导入气体的组成加以控制。N_2 的增加产生含更多氮的涂层。气体组成可用流入(inflow)或分压的测量加以调节。如果使用摩擦气压计，用本发明的装置可以产生可再现的涂层性质。

如果衬底是根据蒸发器的 $\cos^n$ 特性(n＝1 到 7)制成的带或箔(以便适应蒸发器的蒸发器特性)，则可保证在整个表面上形成均一的涂层。

优选用可分别抽真空的真空管道将涂布室与一个或多个另外的涂布室相连接，这样不用停止真空就可将衬底从一个室输送到另一

个室，以分别进行各个涂布过程。最后形成了多层体系。

参照图1—图9对本发明作进一步的说明。

图1是10μm处折射率的虚部对TiN_xO_y(用十字叉表示)和ZrN_xO_y(用三角形表示)(x=0.7—0.9；y=0.3—0.6)的空隙百分数所作的图。

图2是55nm厚的TiN_xO_y—Cu吸收层的太阳能吸收度对空隙百分数所作的图(x=0.7—0.9；y=0.3—0.6)。

图3是55nm厚的TiN_xO_y吸收层在250℃热发射度对空隙百分数所作的图(x=0.7—0.9；y=0.3—0.6)。

图4是与钛有关的元素组成对TiN_xO_y层中氧的分压所作的图(x=0.7—0.9；y=0.3—0.6)。

图5是涂层的质量密度与堆积密度的商对TiN_xO_y(用十字叉表示)和ZrN_xO_y(用三角形表示)(x=0.7—0.9；y=0.3—0.6)的空隙率所作的图。

图6是折射率的实数部分对TiN_xO_y(x=0.7—0.9；y=0.3—0.6)中各种空隙百分数的波长所作的图。

图7是折射率的虚部分对TiN_xO_y(x=0.7—0.9；y=0.3—0.6)中各种空隙百分数的波长所作的图。

图8是通过使用本发明材料的选择性太阳能吸收层的截面图。

图9是通过用于生产本发明材料的设备的截面图。

实施例1

在高真空装置中，用放在氮气和氧气混合物中的电子束辐射蒸发器蒸发钛和锆。氮气的分压为$2.5—9.5\times10^{-4}$ mBar，氧气的分压在$1\times10^{-8}—8\times10^{-5}$ mBar之间。涂布的是2 mm厚的圆铜盘和1 mm厚的玻璃圆盘。在这过程中将衬底的温度保持在170℃。用表面电极在涂布室中引发等离子放电。这样更容易地在涂层中形成TiN和TiO、或ZrN和ZrO。为了分析的目的生产有各种涂层厚度(30—

120 nm)和各种空隙百分数(5—32%(体积))的试样。N_2 和 O_2 的分压比保持在 35。衬底离蒸发器的距离为 0.8 m。用蒸发速率控制空隙百分数，蒸发速度设定在如下数值：对于小的空隙百分数为 0.06 nm/s，对高的空隙百分数可高至 0.2 nm/s。

用 X 射线反射仪测定 TiN 和 TiO、或 ZrN 和 ZrO 的晶相。用弹性记录测定(ERD)(elastic record detection)测量元素组成。用切线入射 X 射线反射仪测量层的厚度和层的密度。通过用切线入射测量散射的 X 射线辐射测定空隙率及其大小分布。

显而易见，空隙百分数减少了相对于 TiO 或 TiN 质量的层的质量密度。就错而言，与这个规则的误差为 3—5%。通过按如下公式测量对准的半球反射度 λ(ρ)确定太阳能吸收度 $\alpha_{太阳}$：

$$\alpha_{太阳} := \frac{\int_0^{\infty} AM15(\lambda)(1-\varrho(\lambda))d\lambda}{\int_0^{\infty} AM15(\lambda)d\lambda}$$

式中 AM15(λ)是标准太阳光谱 AM1.5，λ 是辐射的波长。在 150—400℃间的温度下用量热计测量热发射度。

光学常数是用通常已知的图解法从反射和透射测量中确定。

结果表示在图 1—图 7 中。如下对此进行详细说明。

图 1 是 10μm 处折射率的虚部对 TiN_xO_y(用十字叉表示)和 ZrN_xO_y(用三角形表示)的空隙百分数所作的图。没有空隙的虚部是高的(典型的金属性质)。20—25%的空隙率产生金属性质和介电性质的混合物。在该二个例子中明显可知，20—30%的空隙率可以将折射率的虚部减少到中等值。这在用作选择性太阳能吸收层的用途中就意味着，可以保持低的热发射度。折射率可用椭圆光度法或通过反射和透射的测量确定。空隙百分数及其大小可用 X 射线散射器或中子散射器测量。

图 2 是 55nm 厚的 TiN_xO_y—Cu 吸收层的吸收度对空隙百分数所作的图。通过用射向地球的太阳辐射光谱测量吸收层和褶积

(folding)的反射度可以测量吸收的能量份额，即为太阳能吸收度。用空隙百分数为27.5%的材料可以得到最大的入射太阳辐射吸收度。

图3是55nm厚的TiN_xO_y吸收层在250℃的热发射度对空隙百分数所作的图。热发射度随空隙率的增加而减少，这个现象可用金属性质的减少而加以解释。为了测量热发射度，必须将试样在测量温度(在本实施例中为250℃)置于真空中。用适当的结构可以仅用辐射使试样失热。发射度可由能量平衡计算。

图4是与钛有关的元素组成对TiN_xO_y层中氧的分压所作的图。为了生产本发明的材料使本发明装置中的氮气对氧气的比保持在1—2000之间。低的氧气分压产生选择性太阳能吸收层所需的化学性质，如高的粘合性。

图5是涂层的质量密度与堆积密度的商对TiN_xO_y(用十字叉表示)和ZrN_xO_y(用三角形表示)的空隙率所作的图。可以看出质量密度可通过空隙百分数控制。

图6是折射率的实数部分对TiN_xO_y涂层中各种空隙百分数的波长所作的图。当空隙百分数为18%(体积)时，折射率的实数部分仍显示金属性，且随波长而上升。当空隙百分数为22%(体积)时，金属性和介电性都不占优势。当空隙百分数为32%(体积)时，材料主要是介电性。

图7是折射率的虚部分对TiN_xO_y涂层中各种空隙百分数的波长所作的图。当空隙百分数为18%(体积)时，折射率的虚部分仍显示金属性，且随波长而上升。当空隙百分数为22%(体积)时，金属性和介电性都不占优势。当空隙百分数为32%(体积)时，在宽的波长范围内材料是介电性。

图8：图8中表明了本发明材料的应用。图8中表示了选择性太阳能吸收层的截面图，其中使用本发明材料(2)。在反射性高的衬底

(1)铜上涂布 55 nm 厚的本发明材料涂层(2)，然后在本发明材料涂层上覆盖 92 nm 厚的含 SiO_2 的抗反射层(3)。抗反射层将太阳能吸收度从 0.8 增加到 0.94。本发明材料(2)的特点是：空隙率为 27.5(体积)，钛：氧：氮比为 1:0.92:0.35。

图 9 是本发明生产装置的截面图。将铜带(2)从电子束辐射蒸发器(1)的上方通过。用滚筒(3)将铜带保持在弯曲的形状，这样可使涂层均匀。弯曲适应了本发明蒸发器的特点，本发明蒸发器可以不同于 Lambert 辐射器的蒸发器。Lambert 辐射器的特点可用“余弦定律[1]”描述，而在电子束辐射蒸发器情况下可以认为是对该定律的改进，也就是说，在 n 为 1—7 的范围内遵守“余弦^n”的特点。

说　明　书　附　图

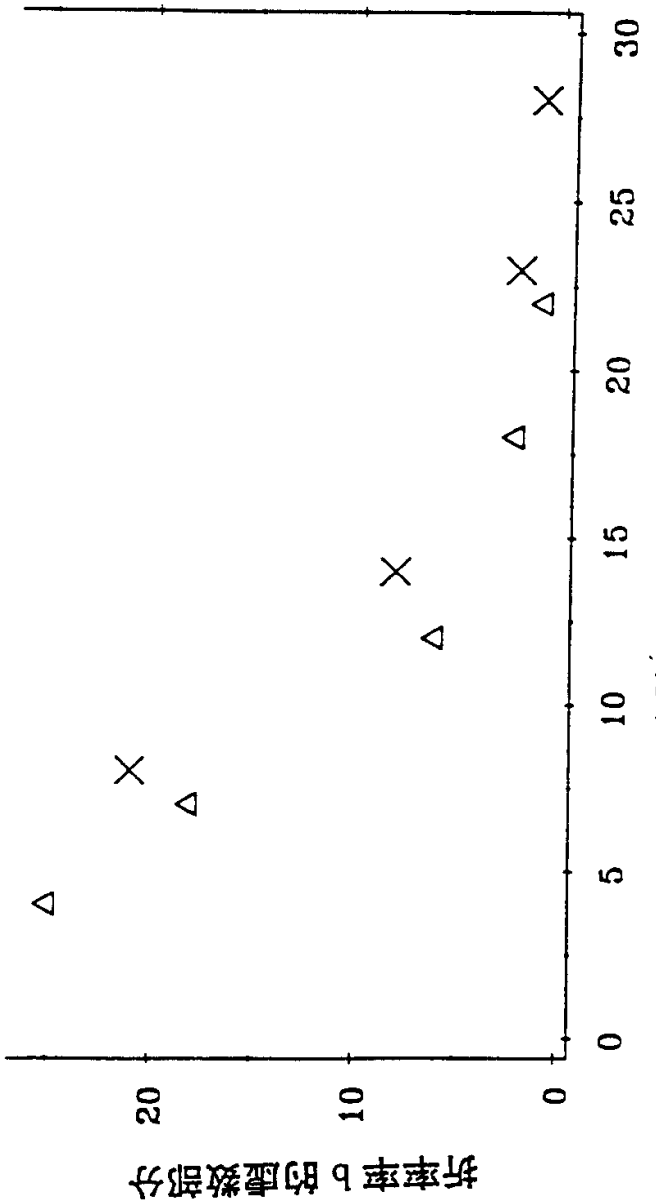

图　1

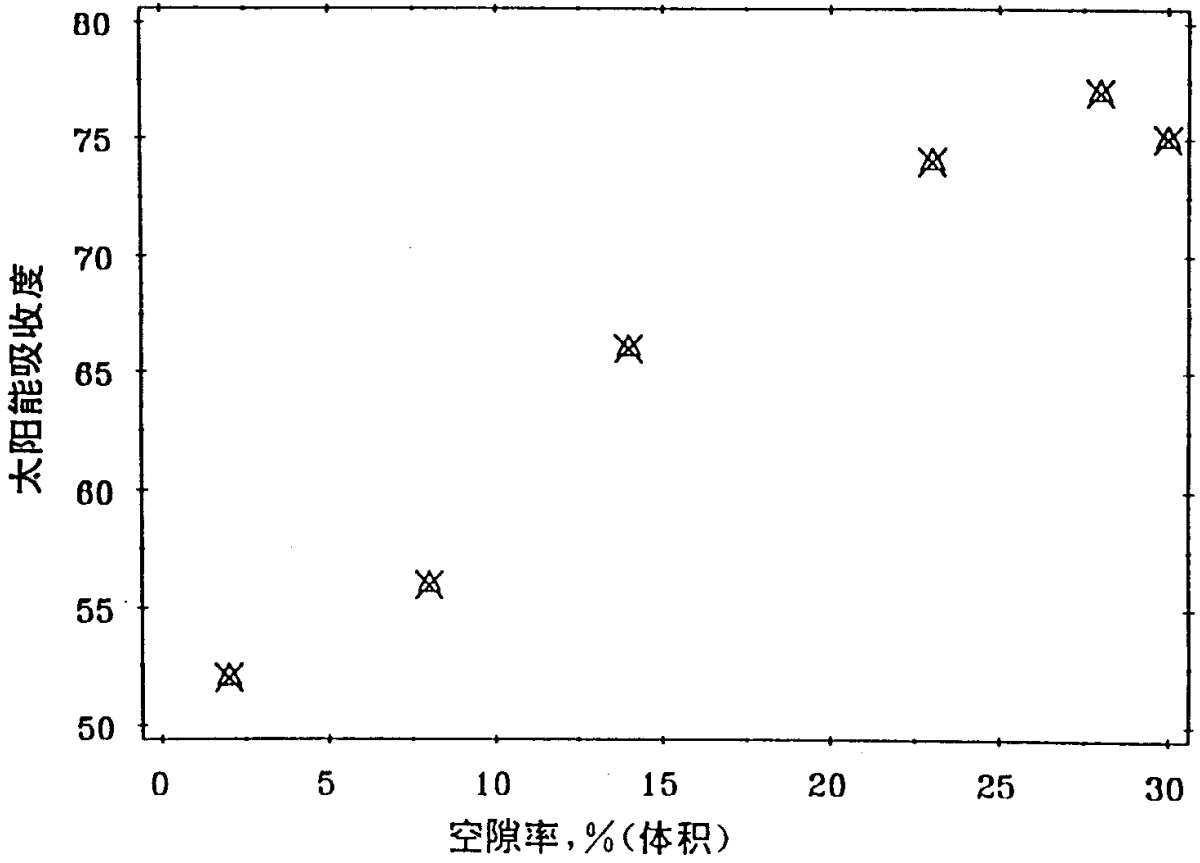

图 2

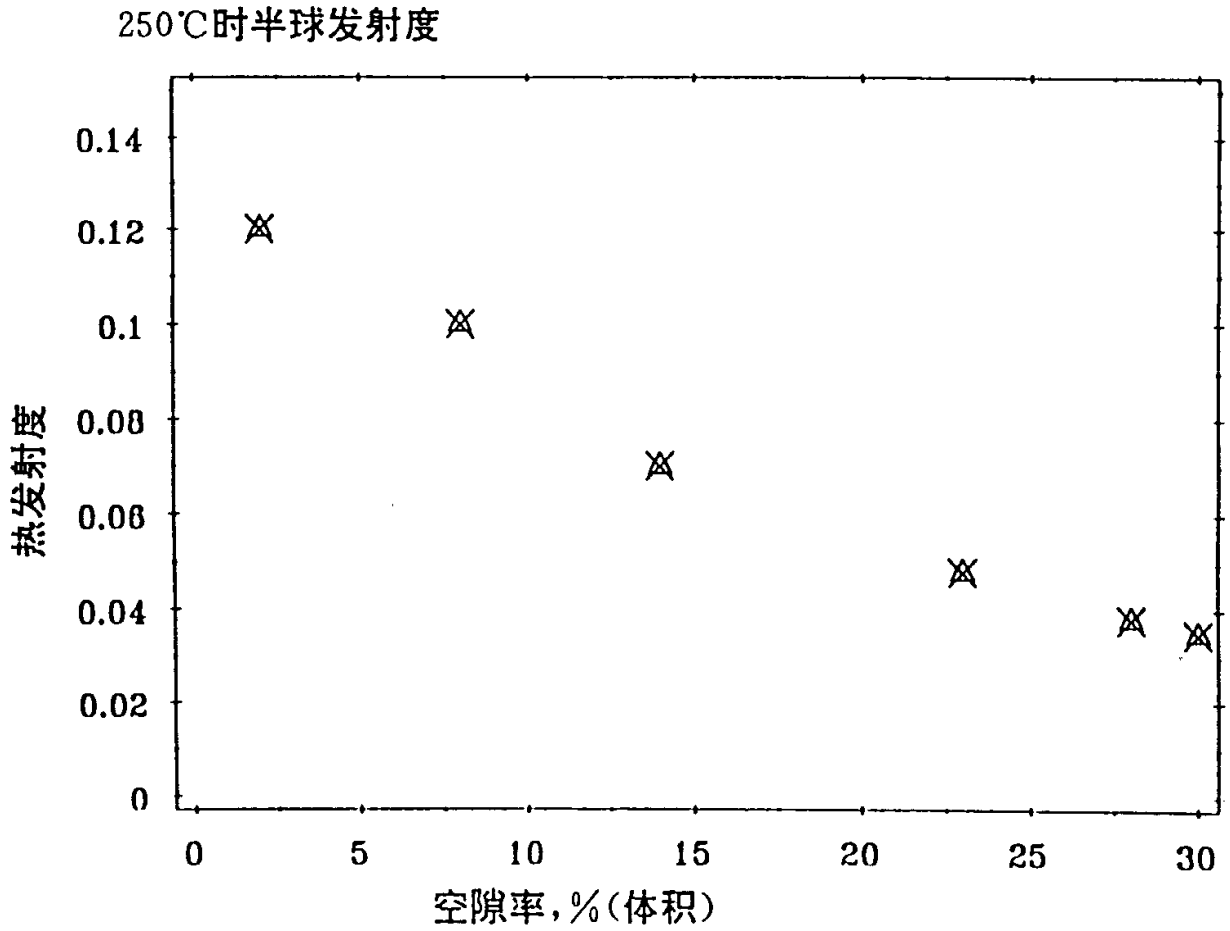
250℃时半球发射度
0.14
0.12
0.1
0.08
0.06
0.04
0.02
0
热发射度
0
5
10
15
20
25
30
空隙率，%（体积）

图 3

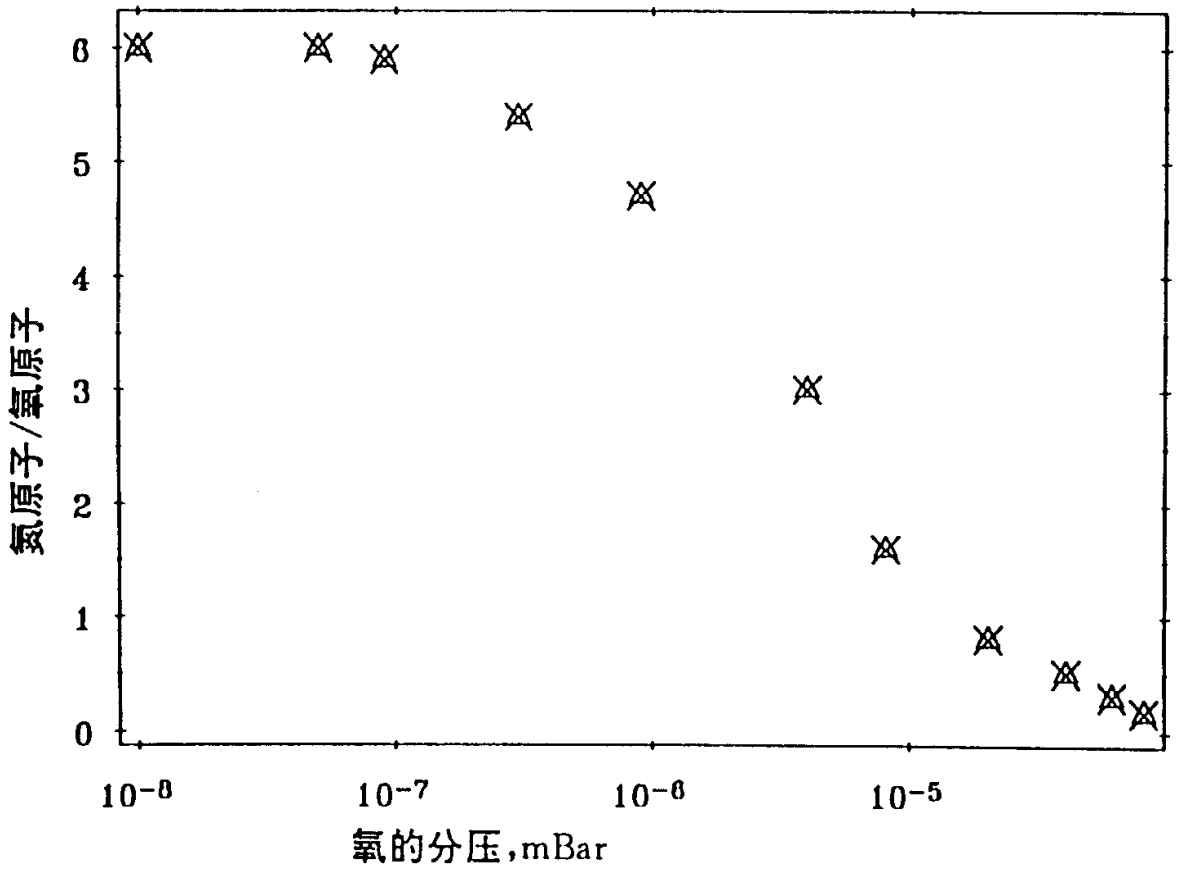

图 4

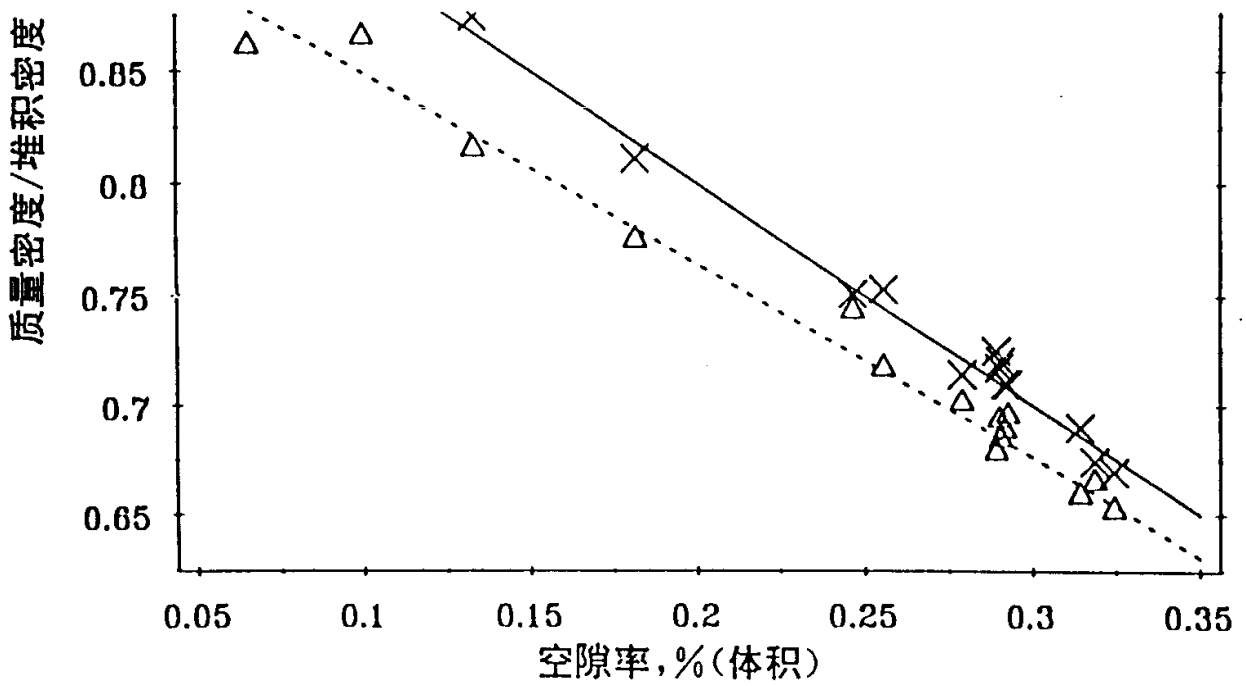

图 5

空隙率为 18,22 和 32%(体积)的折射率

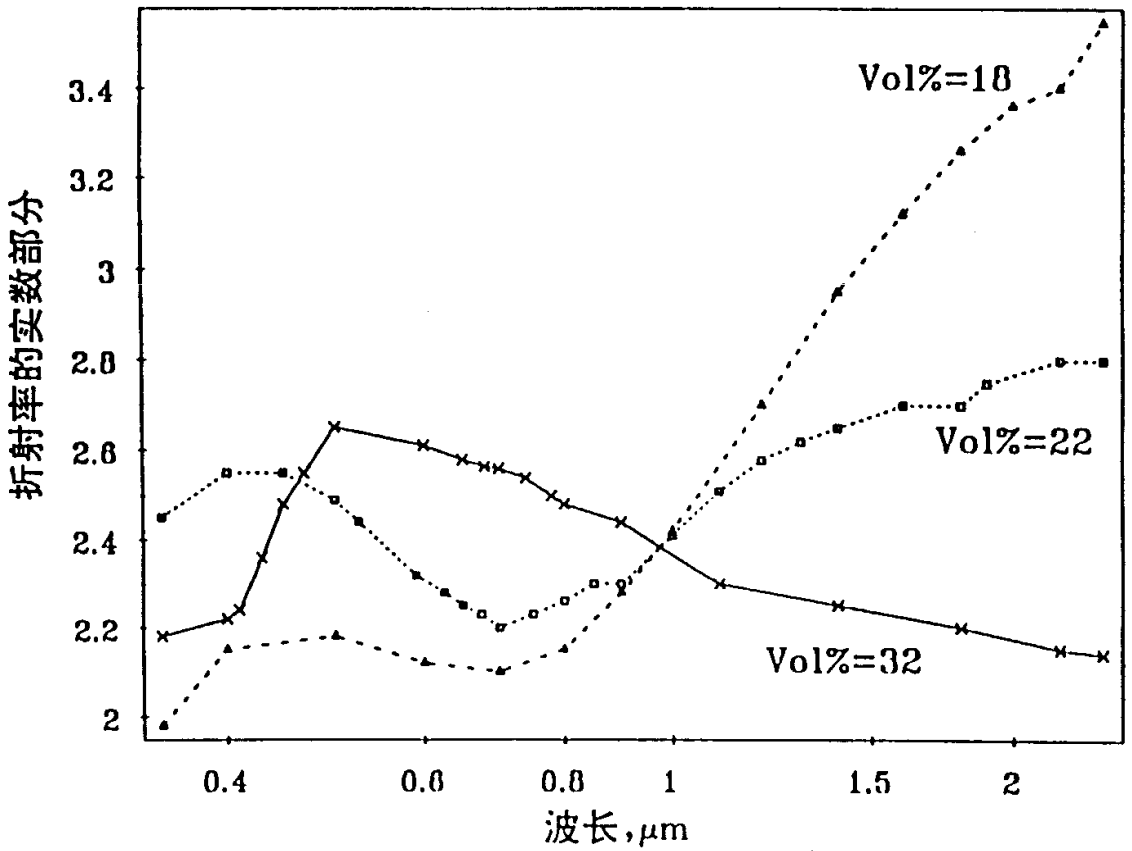

图 6

空隙率为 18，22 和 32%(体积)的折射率

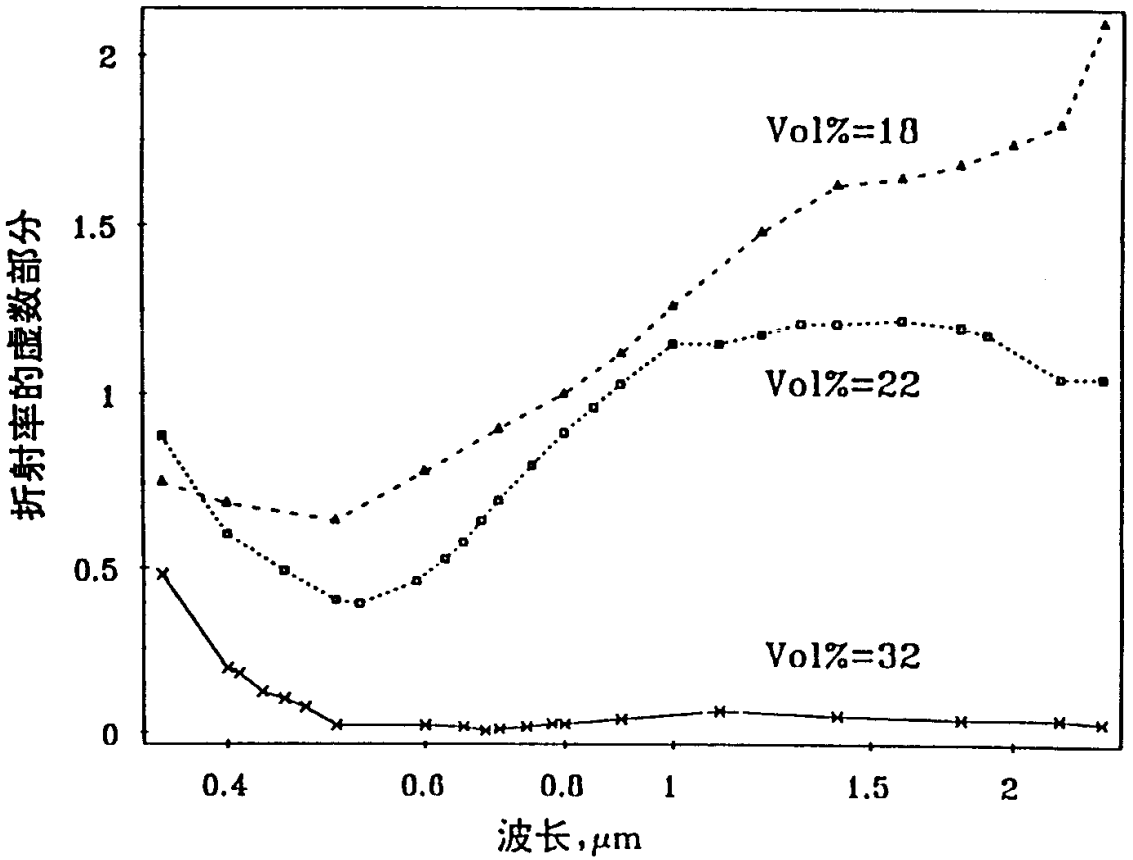

图 7

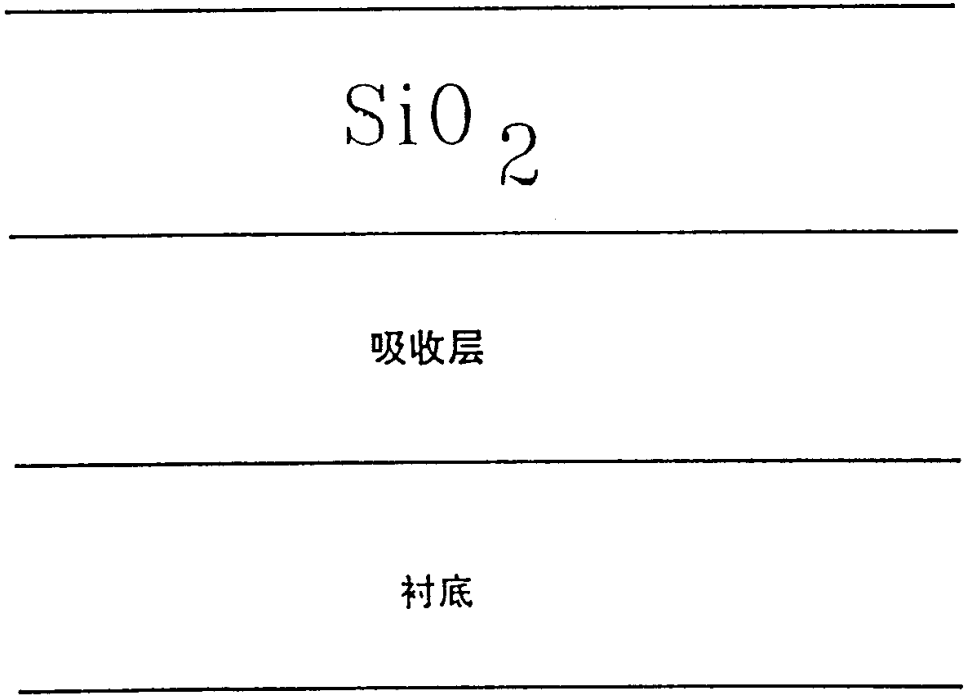

图 8

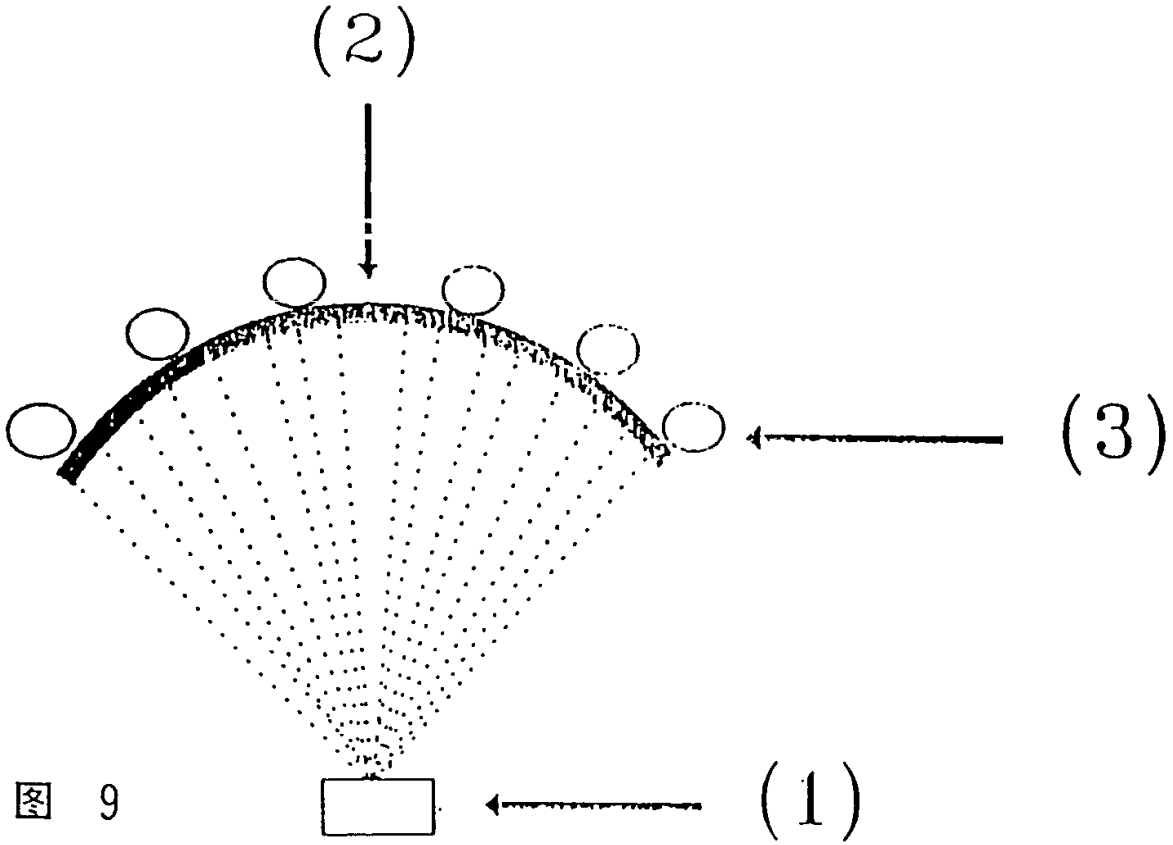

图 9