



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103668097 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201310753061. 0

(22) 申请日 2013. 12. 31

(71) 申请人 南京理工大学

地址 210094 江苏省南京市孝陵卫 200 号

(72) 发明人 宣益民 李强 戴平 范德松

(74) 专利代理机构 南京理工大学专利中心

32203

代理人 朱显国

(51) Int. Cl.

C23C 14/35 (2006. 01)

C23C 14/08 (2006. 01)

C23C 14/58 (2006. 01)

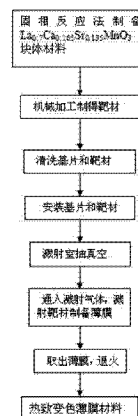
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种热致变色薄膜材料及其制备

(57) 摘要

本发明公开了一种热致变色薄膜材料及制备方法。该薄膜材料为 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.165}\text{Sr}_{0.135}\text{MnO}_3$ 。采用固相反应法制备 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.165}\text{Sr}_{0.135}\text{MnO}_3$ 块体材料, 再将块体材料进行机械加工, 制备出靶材; 对基片和靶材进行清洗; 安装好靶材和基片, 向溅射室内充入氩气和氧气的混合气体, 调节气压为 0.8Pa, 调节氧气含量在 20v% ~ 50v% 之间, 采用射频磁控溅射制备 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.165}\text{Sr}_{0.135}\text{MnO}_3$ 热致变色薄膜; 将薄膜样品在 1 个大气压下的氧气流中退火, 退火温度 700℃, 退火 2 小时, 自然冷却后得到产物。本发明的热致变色薄膜, 具有体积小、重量轻、可靠性高等优点, 相比于热致变色块体材料可以更好地满足航天器对器件轻量化的要求; 可方便的测量其发射率; 材料的发射率变化范围大, 变化温度区间高, 在室温附近有较大的变化; 可用于微小卫星的外表面辐射控制。



1. 一种热致变色薄膜材料,其特征在于所述薄膜材料为 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.165}\text{Sr}_{0.135}\text{MnO}_3$ 。
2. 根据权利要求 1 所述的热致变色薄膜材料,其特征在于所述薄膜通过以下步骤制备:
步骤 1、采用固相反应法制备 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.165}\text{Sr}_{0.135}\text{MnO}_3$ 块体材料,再将块体材料进行机械加工,制备出尺寸 $\phi 50\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的圆片状靶材;
步骤 2、对基片和靶材进行清洗;
步骤 3、安装好靶材和基片,向溅射室内充入氩气和氧气的混合气体,调节气压为 0.8Pa,调节氧气含量在 20v% ~ 50v% 之间,采用射频磁控溅射制备 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.165}\text{Sr}_{0.135}\text{MnO}_3$ 热致变色薄膜;
步骤 4、将薄膜样品在 1 个大气压下的氧气流中退火,退火温度 700℃,退火 2 小时,自然冷却后得到产物。
3. 根据权利要求 2 所述的热致变色薄膜材料,其特征在于步骤 3 中所述的溅射功率为 90W。
4. 一种热致变色薄膜材料的制备,其特征在于所述薄膜通过以下步骤制备:
步骤 1、采用固相反应法制备 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.165}\text{Sr}_{0.135}\text{MnO}_3$ 块体材料,再将块体材料进行机械加工,制备出尺寸 $\phi 50\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的圆片状靶材;
步骤 2、对基片和靶材进行清洗;
步骤 3、安装好靶材和基片,向溅射室内充入氩气和氧气的混合气体,调节气压为 0.8Pa,调节氧气含量在 20v% ~ 50v% 之间,采用射频磁控溅射制备 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.165}\text{Sr}_{0.135}\text{MnO}_3$ 热致变色薄膜;
步骤 4、将薄膜样品在 1 个大气压下的氧气流中退火,退火温度 700℃,退火 2 小时,自然冷却后得到产物。
5. 根据权利要求 4 所述的热致变色薄膜材料的制备,其特征在于步骤 2 中所述的基片清洗过程为先用丙酮对基片进行超声波清洗 15min,再用无水乙醇对基片进行超声波清洗 15min,然后用去离子水对基片进行超声波清洗 15min,最后用氮气吹干基片;所述的靶材清洗过程为先用丙酮擦拭,再用酒精擦拭,最后在干燥氮气中吹干。
6. 根据权利要求 4 所述的热致变色薄膜材料的制备,其特征在于步骤 3 中所述的溅射功率为 90W。

一种热致变色薄膜材料及其制备

技术领域

[0001] 本发明涉及一种热致变色薄膜材料及其制备方法,属于薄膜材料制备领域。

背景技术

[0002] 随着航天技术的日益发展,微小型航天器,由于体积小、质量轻、热惯性小,且必须要在很小的区域中集成大量的高性能、紧凑化、小型化电子元器件,导致热流密度的急剧增加。同时微小航天器存在大范围轨道机动性、多工作模式、减轻重量、降低能耗和成本的要求,使得传统的机械式百叶窗等热控器件因其质量重、体积大,难以满足微小航天器热控制方面的要求。

[0003] 钙钛矿锰氧化物是一种热致变色可变发射率材料,在低于相转变温度 T_P 时,呈现低发射率的铁磁金属特征,当高于相转变温度 T_P 时,呈现高发射率的顺磁绝缘体状态,呈现出热致改变辐射特性的特征。由热致变色薄膜材料组成的一种新型智能型热控器件可根据外界温度的变化主动的改变自身的发射率,因此具有不耗电、无机械动作装置、体积小、重量轻、可靠性高等优点,可以主动实现对航天器温度的控制,从而大大简化了航天器热设计的复杂性,可以替代现有的机械式热控百叶窗,满足微小型航天器的发展要求,而在航天器热控系统中得到广泛应用。

[0004] 目前,国内外对热致变色薄膜的研究比较少,已有的研究表明,目前制备的热致变色薄膜发射率随温度升高而增加,但可调幅度较小。对比文献 1 (Wua C H, Qiu J W, Wang J B, et al. Thermochromic property of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ thin-film material sputtered on quartz glass. J Alloy Compd, 2010, 506:22—24) 用磁控溅射法制备 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 薄膜,发射率从 0.53 (180K) 变化到 0.7 (293K),增加了 0.17,发射率变化范围较小,其居里温度在 190K ~ 240K,远低于室温;对比文献 2 (Jiang X, Soltani M, Mishkinis D, et al. Development of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Thermochromic Coating for Smart Spacecraft Thermal Radiator Application, In: Proc. of the 10th ISMSE & the 8th ICPMSE Collioure, France ESA SP-616, 19-23 September 2006) 采用脉冲激光沉积法制备 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜,发射率从 0.49 (218K) 变化到 0.6 (376K),增加了 0.11,发射率变化范围太小,无法满足微小航天器在热控制方面的要求。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种能满足发射率变化范围大、居里温度在室温的热致变色薄膜材料及其制备方法。

[0006] 实现本发明目的的技术方案是:一种热致变色薄膜材料,所述薄膜材料为 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.165}\text{Sr}_{0.135}\text{MnO}_3$ 。

[0007] 一种热致变色薄膜材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 步骤 1、采用固相反应法制备 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.165}\text{Sr}_{0.135}\text{MnO}_3$ 块体材料,再将块体材料进行机械加工,制备出尺寸 $\phi 50\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的圆片状靶材;

[0009] 步骤 2、对基片和靶材进行清洗；

[0010] 步骤 3、安装好靶材和基片，向溅射室内充入氩气和氧气的混合气体，调节气压为 0.8Pa，调节氧气含量在 20v% ~ 50v% 之间，采用射频磁控溅射制备 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.165}\text{Sr}_{0.135}\text{MnO}_3$ 热致变色薄膜，溅射功率为在 90W；

[0011] 步骤 4、将薄膜样品在 1 个大气压下的氧气流中退火，退火温度 700℃，退火 2 小时，自然冷却后得到产物。

[0012] 步骤 2 中所述的基片清洗过程为先用丙酮对基片进行超声波清洗 15min，再用无水乙醇对基片进行超声波清洗 15min，然后用去离子水对基片进行超声波清洗 15min，最后用氮气吹干基片；所述的靶材清洗过程为先用丙酮擦拭，再用酒精擦拭，最后在干燥氮气中吹干。

[0013] 本发明与现有技术相比，其显著优点是：(1) 热致变色薄膜，具有体积小、重量轻、可靠性高等优点，相比于热致变色块体材料可以更好地满足航天器对器件轻量化的要求；(2) 可方便的测量其发射率；(3) 材料的发射率变化范围大，变化温度区间高，在室温附近有较大的变化；可用于微小卫星的外表面辐射控制。

附图说明

[0014] 附图 1 是本发明热致变色薄膜制备方法的流程图。

[0015] 附图 2 是本发明实施例 1、2、3 的发射率曲线图

具体实施方式

[0016] 下面结合附图对本发明作进一步描述。

[0017] 实施例 1

[0018] 如图 1，本发明的薄膜材料按如下步骤制备：

[0019] $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.165}\text{Sr}_{0.135}\text{MnO}_3$ 薄膜样品的制备

[0020] 1、采用固相反应法制备 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.165}\text{Sr}_{0.135}\text{MnO}_3$ 热致变色块体材料(李强，匡柳，宣益民．热致变色可变发射率材料的制备与辐射特性研究．工程热物理学报，2009，30(6)：1006—1008)，具体过程是将高纯的 La_2O_3 、 SrCO_3 和 MnO_2 粉末按化学计量配比，混合均匀后经过多次研磨和高温煅烧(1000℃)，将煅烧后的粉末研磨均匀，再在其中加入粘结剂混合均匀，然后将混合均匀的粉末导入模具中压片成形，再次进行高温烧结形成块材(1400℃)。之后将块体材料进行机械加工，制备出尺寸 $\phi 50\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的圆块状靶材；

[0021] 2、对基片和靶材进行清洗，基片具体程序如下：

[0022] (1) 将基片完全浸泡在丙酮中超声振荡 15min；

[0023] (2) 将基片完全浸入无水乙醇中超声振荡 15min；

[0024] (3) 将基片完全浸入去离子水中超声振荡 15min；

[0025] (4) 取出基片，用干燥氮气快速吹干。

[0026] 靶材需先用丙酮擦拭干净，再用酒精擦拭干净，最后在干燥氮气中吹干；

[0027] 3、打开镀膜机溅射室仓盖，安装好靶材和基片，并降下溅射室仓盖对溅射室抽真空，防止基片和靶材表面的再次污染；

[0028] 4、先用机械泵对溅射室抽真空,待溅射室内压力低于 20Pa 后,再用分子泵抽真空,直至溅射室内初始压力低于 5×10^{-4} Pa ;

[0029] 5、向溅射室内充入氩气和氧气的混合气体,调节气压在 0.8Pa 之间,调节氧分压在 20v%,采用射频溅射制备 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.165}\text{Sr}_{0.135}\text{MnO}_3$ 薄膜,溅射功率在 90W ;

[0030] 6、溅射结束后,待溅射室内冷却,打开放气阀,将溅射室暴露大气,取出薄膜样品 ;

[0031] 7、将薄膜样品在 1 个大气压的氧气流中退火,加热温度曲线是从室温以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 400°C ,再以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 700°C ,保温 2h,接着以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降温到 400°C ,最后以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至室温后得到产物。

[0032] 实施例 2

[0033] $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.165}\text{Sr}_{0.135}\text{MnO}_3$ 薄膜样品的制备

[0034] 步骤 1 ~ 4 与实施例 1 相同

[0035] 5、向溅射室内充入氩气和氧气的混合气体,调节气压在 0.8Pa 之间,调节氧分压在 33v%,采用射频溅射制备 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.165}\text{Sr}_{0.135}\text{MnO}_3$ 薄膜,溅射功率在 90W ;

[0036] 6、溅射结束后,待溅射室内冷却,打开放气阀,将溅射室暴露大气,取出薄膜样品 ;

[0037] 7、将薄膜样品在 1 个大气压的氧气流中退火,加热温度曲线是从室温以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 400°C ,再以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 700°C ,保温 2h,接着以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降温到 400°C ,最后以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至室温后得到产物

[0038] 实施例 3

[0039] $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.165}\text{Sr}_{0.135}\text{MnO}_3$ 薄膜样品的制备

[0040] 步骤 1 ~ 4 与实施例 1 相同

[0041] 5、向溅射室内充入氩气和氧气的混合气体,调节气压在 0.8Pa 之间,调节氧分压在 50v%,采用射频溅射制备 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.165}\text{Sr}_{0.135}\text{MnO}_3$ 薄膜,溅射功率在 90W ;

[0042] 6、溅射结束后,待溅射室内冷却,打开放气阀,将溅射室暴露大气,取出薄膜样品 ;

[0043] 7、将薄膜样品在 1 个大气压的氧气流中退火,加热温度曲线是从室温以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 400°C ,再以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 700°C ,保温 2h,接着以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降温到 400°C ,最后以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率冷去至室温后得到产物。

[0044] 使用傅里叶光谱仪对三种不同氧含量条件下制备的 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.165}\text{Sr}_{0.135}\text{MnO}_3$ 薄膜进行测量,测得薄膜在 97K 至 373K 范围内的光谱反射率曲线。对光谱反射率曲线进行积分可以得出薄膜样品的发射率随温度变化的曲线图,如图 2 所示。图 2 中氧含量为 20% 的样品的发射率从 97K 时的 0.16 变化到 373K 时的 0.62,增加了 0.46 ;氧含量为 33% 的样品的发射率从 97K 时的 0.4 变化到 373K 时的 0.76,增大了 0.36 ;氧含量为 33% 的样品发射率从 0.58(97K) 升至 0.78(343K),增加了 0.2。通过对比可以发现,对于 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.165}\text{Sr}_{0.135}\text{MnO}_3$ 薄膜,其发射率变化范围随溅射气体氧含量的增加而减小,同时发射率都在 253K 至 313K 之间出现明显的增大,尤其是氧含量在 20% 和 33% 两种情况下。说明三种薄膜样品的相转变温度在 253K 至 313K 之间。

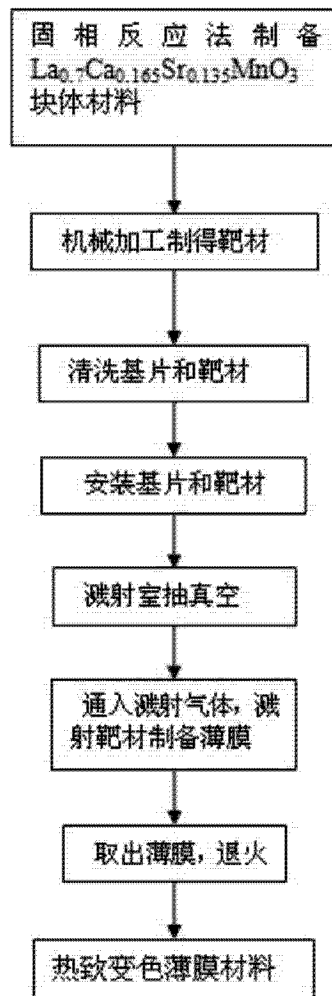


图 1

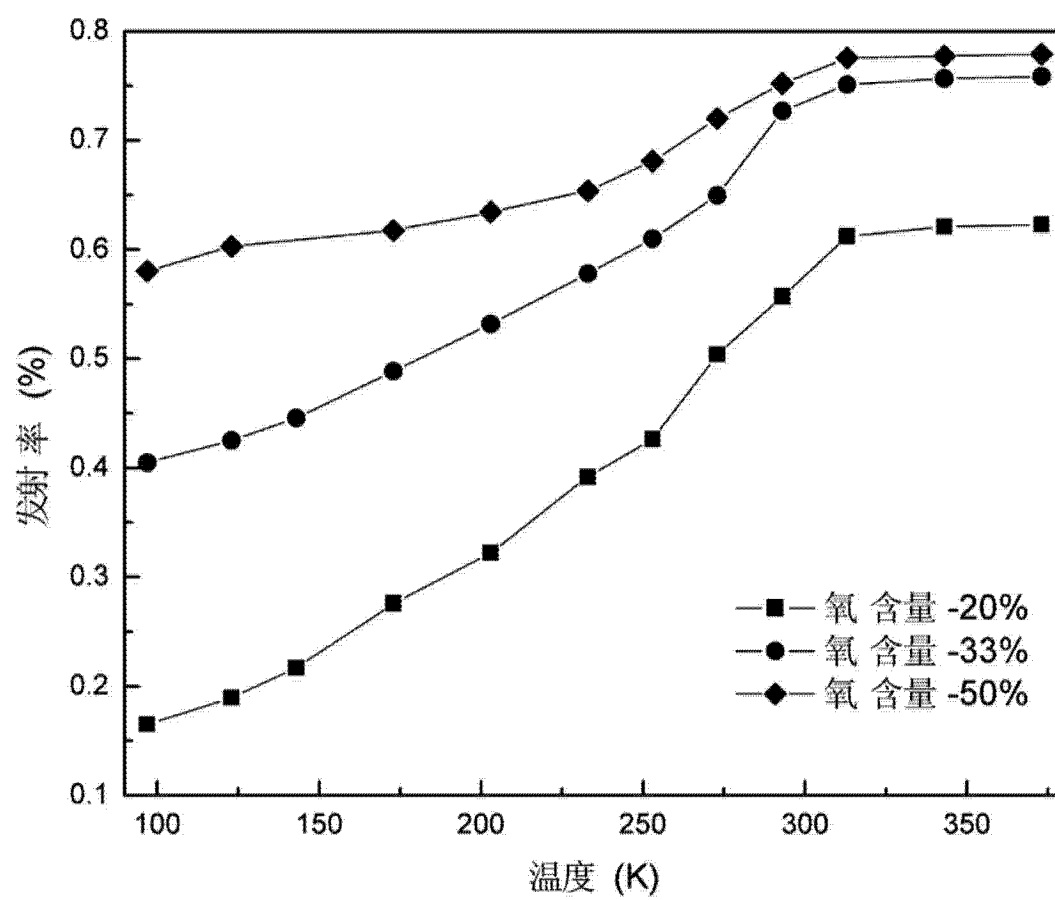


图 2