

TEPELNĚ ODRAZNÉ VRSTVY NA SKLE

JAN KAVKA

▪ Státní výzkumný ústav sklářský, Škroupova 957, 501 92 Hradec Králové

Došlo 11. 11. 1982

Tepelným rozkladem aerosolu resp. par vhodných sloučenin cínu byly na povrchu skla vytvořeny transparentní tenké vrstvy oxidu ciničitěho, dopovaného fluórem a antimonem. Při tloušťce vrstvy řádově stovky nm měly vzorky IČ odrazivost přes 70 % a zároveň jen nepodstatně snížený viditelný průstup. Přitom maximum odrazivosti leží ve spektrální oblasti 8—12 μm , což odpovídá maximu energie záření černého tělesa o teplotě kolem 20 °C. Vrstvy je tedy možno použít v izolačních sklech pro odraz tepelného záření od oken zpět do místnosti, a tím ke snížení tepelných ztrát.

ÚVOD

Optické vlastnosti skla je možno výhodně modifikovat tenkými vrstvami, nanesenými na jeho povrch. V případě plochého skla jsou jedním z nejintenzivněji vyvíjených a nejčastěji používaných typů tzv. tepelně odrazné vrstvy. Jejich spektrální vlastnosti jsou charakteristické vysokou odrazivostí v oblasti tepelného infračerveného záření a zároveň vysokým průstupem ve viditelné oblasti.

Použijí-li se tabule s tepelně odraznou vrstvou na zasklení místností, dosáhne se značného snížení průstupu tepla z místnosti do vnějšího prostředí. Tepelný tok zasklením je zprostředkován v zásadě dvěma mechanismy: vedením (konvekce) a radiací (elektromagnetické záření příslušných vlnových délek). Přitom radiální složka je převážujícím mechanismem; podle literárních údajů [1] činí u izolačního dvojskla téměř 70 % celkového tepelného toku. Při průměrné infračervené odrazivosti kolem 80 % (což jsou reálně dosahované hodnoty) lze tedy snížit únik tepla z místnosti okny až o 50 %, což vede ke značným úsporám energie potřebné na vytápění budov v zimním období.

TECHNICKÉ MOŽNOSTI PŘÍPRAVY

Tepelné záření místnosti lze aproximovat jako záření černého tělesa při teplotě kolem 20 °C. Při této teplotě se maximální množství energie přenáší ve spektrální oblasti kolem 10 μm . Tepelně odrazná vrstva tedy musí mít maximální odrazivost v oblasti 2—20 μm a zároveň minimální absorpci a odrazivost v oblasti 400 až 700 nm, aby nesnižovala viditelný průstup.

Jednou z možností, jak dosáhnout těchto vlastností, jsou selektivní trojvrstvy dielektrikum—kov—dielektrikum. Několik nm silná vrstva Au, Ag nebo Cu má v dané spektrální oblasti odrazivost až 90 %, přičemž vrstvy dielektrika (TiO_2 , Bi_2O_3) interferencí snižují odraz ve viditelné části spektra a zároveň slouží jako mechanická ochrana vlastní kovové vrstvy [2, 3]. Nevýhodou tohoto typu vrstev je vedle materiálové nákladnosti složitá a rovněž nákladná vakuová technologie výroby.

Proto se v uplynulých deseti letech intenzivně vyvíjejí tepelně odrazné vrstvy na bázi vysoce degenerovaných polovodičů. Jedná se o polovodivé oxidy (SnO_2 , In_2O_3) s dostatečně velkou šířkou zakázaného pásu (jejímž důsledkem je nízká

viditelná absorpce), dopované vhodnými příměsemi na vysoké hodnoty vodivosti (měrný odpor menší než $10^{-3} \Omega\text{cm}$) a tím též infračervené odrazivosti (kolem 80 %) [4—6].

Velice výhodnou možností výroby polovodivých odrazných vrstev je tepelný rozklad vhodných sloučenin přímo na skle, v anglosaské literatuře označovaný jako metoda CVD (Chemical Vapour Deposition). K ohřevu reakční směsi je totiž možno použít vlastní teplo vytvarovaného ještě neochlazeného skla a technologii nanášení vrstev zařadit přímo do tvarovací linky bez dodatečného zahřívání skla, např. mezi plavicí lázeň a chladičku v lince float [7]. Výchozí suroviny se na sklo buď nastříkávají ve formě aerosolu nebo se přivádějí na jeho povrch v plynné fázi. Komerčnímu rozšíření této metody prozatím brání potíže s homogenitou tloušťky nanášených vrstev [8].

Nejde ani tak o kolísání hodnot odrazivosti, které je nepodstatné, ale o nežádoucí barevné efekty. Polovodivé odrazné vrstvy při své tloušťce řádově stovek nm a indexu lomu kolem hodnoty 2 způsobují interferenci právě ve viditelné oblasti spektra, jak vyplývá z teorie interference na tenké vrstvě [9]:

Z dopadajícího polychromatického světla se v odrazu zesiluje ta barva, jejíž vlnová délka splňuje podmínku

$$2nd = (2k - 1) \frac{\lambda}{2}, \quad (1)$$

kde n — index lomu vrstvy,

d — tloušťka vrstvy,

k — řád interference,

λ — vlnová délka.

Je zřejmé, že i poměrně malá změna tloušťky vrstvy vede k výrazné změně barvy odráženého světla. Tyto změny jsou přitom největší pro druhý řád interference, jemuž odpovídá tloušťka vrstvy SnO_2 kolem 200 nm.

PROVEDENÉ EXPERIMENTY

V SVÚS jsme se zabývali zkouškami nanášení dopovaných vrstev SnO_2 , a to jak stříkáním aerosolu, tak z plynné fáze. Jako výchozí suroviny jsme použili chlorid cíničitý SnCl_4 a dimetyldichlorid cíničitý $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$, IČ odrazivost jsme zvyšovali dopováním fluórem, vnášeným ve formě HF , a antimonem, vnášeným ve formě SbCl_3 .

Aerosoly vodního roztoku dimetyldichloridu cíničitého resp. roztoku chloridu cíničitého v etylalkoholu s přídavkem HCl jsme nanášeli automatickou vzduchovou stříkací pistolí APL 4, která byla připojena na filtrovaný kompresorový vzduch o tlaku 0,36 MPa. Pro účely nanášení z plynné fáze jsme příslušnými parami sytili vzduch, vysušený molekulárním sítem a zahřátý na teplotu kolem 100°C při tlaku 0,16 MPa. Po smísení par základní a dopující látky jsme reakční směs přiváděli na povrch skla speciálně zkonstruovanou hubicí. Reakční zplodiny jsme v obou případech odsávali nuceným odtahem.

Postup přípravy vrstev byl následující: tabulku plaveného skla o tloušťce 3 nebo 5 mm a plošných rozměrech 10×10 cm jsme zasunuli do vytemperované pece, po uplynutí stanovené doby 4—8 min jsme sklo vysunuli do sousedícího krytého prostoru a spustili vzduch do stříkací pistole resp. do systému na přivádění par. Během vlastního nanášení nebylo sklo vyhříváno. Pro zlepšení homogenity

vrstvy pojížděla jak stříkačí pistole, tak hubice během nanášení podél povrchu skla.

Výstupní teploty skla jsme měnili v rozmezí 580—650 °C, doby nanášení činily 5—30 s při nastříkávání aerosolu resp. 10—60 s při nanášení z plynné fáze.

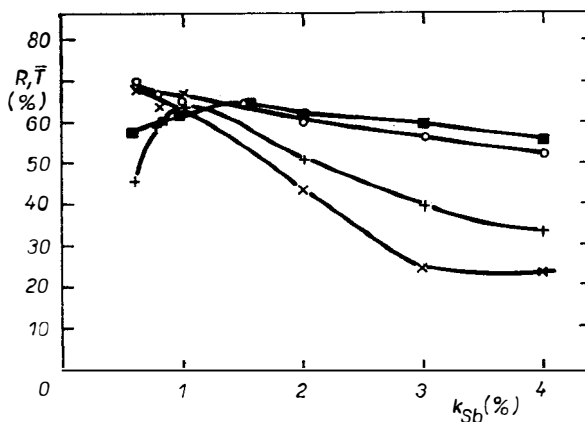
VÝSLEDKY

Za výše uvedených podmínek nanášení se na povrchu skla vytvářela vcelku rovnoměrná vrstva SnO_2 o tloušťce 200—600 nm. Čistý nedopovaný SnO_2 má maximální IČ odrazivost (pro vlnovou délku kolem 10 μm) pouze asi 30 %, což je jenom o 6 % více než čisté sklo Float (lokální maximum odrazu způsobené rezonancí vazby Si—O ve skle [10]). Proto jsme dále vyzkoušeli dopování vrstev.

Z experimentálních důvodů jsme při nanášení z plynné fáze použili k dopování pouze antimon. Při vhodném poměru průtoků par hlavní (cíničitě) a dopující sloučeniny jsme dosáhli zvýšení IČ odrazivosti na 66 %, přičemž střední hodnota přímého prostupu ve viditelné oblasti se pohybovala kolem 70 %. Vrstva rozptyluje přímé záření do různých směrů; celkový prostup, měřený s integrátorem, byl přibližně o 10 % vyšší než přímý prostup.

Vrstvy téhož složení, připravené nastříkáním, dosahovaly při tloušťce kolem 350 nm maximální IČ odrazivosti 69 % při střední hodnotě přímého resp. celkového (měřeného s integrátorem) viditelného prostupu kolem 65 resp. 75 %. Optimální výstupní teplota skla se pohybovala kolem 640 °C. Závislost odrazivosti a prostupu na obsahu antimonu je uvedena na obr. 1.

Vrstvy $\text{SnO}_2 + \text{F}$, připravené nastříkáním roztoku $\text{SnCl}_4 + \text{HF}$, dosahovaly při tloušťce kolem 300—400 nm maximální IČ odrazivosti 71 % při střední hodnotě celkového viditelného prostupu kolem 75 %. Výchozí teplota skla se přitom pohybovala v oblasti 620—660 °C. Koncentrace fluóru (obr. 2) ovlivňuje IČ odrazi-



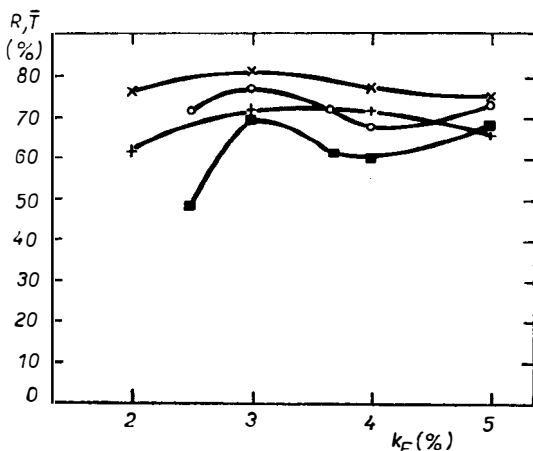
Obr. 1. IČ odrazivost resp. viditelný prostup vzorků skel s vrstvou $\text{SnO}_2 + \text{Sb}$ v závislosti na koncentraci Sb.

R — odrazivost při vlnové délce 10 μm ; T — střední hodnota přímého prostupu v oblasti 400—700 nm; k_{Sb} — hmotnostní obsah antimonu.

Použitý roztok: $\text{SnCl}_4 + \text{SbCl}_3$ $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2 + \text{SbCl}_3$
 R ■ +
 T ○ ×

vost i viditelný prostup výrazněji než obsah antimonu v případě vrstev nastříkaných z roztoku $\text{SnCl}_4 + \text{SbCl}_3$. Při vyšších koncentracích fluóru však hodnoty obou zmíněných vlastností výrazně neklesají, jako tomu bylo v případě vyššího dopování vrstev nastříkaných z roztoku $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2 + \text{SbCl}_3$.

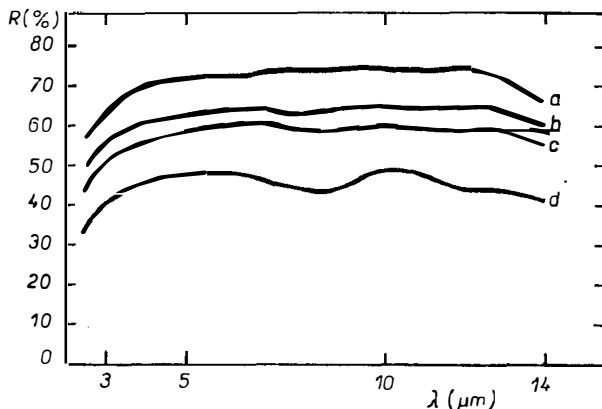
Nejlépeších výsledků jsme dosáhli nastříkáváním vrstev z roztoku $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2 + \text{HF}$; proto jsme se jimi zabývali podrobněji. Ukázka získaných spektrálních křivek IČ odrazivosti je uvedena na obr. 3. Je vidět, že křivky jsou poměrně ploché, odrazivost překračuje hodnotu 70 % v oblasti zhruba od 4 do 13 μm ,



Obr. 2. IČ odrazivost resp. viditelný prostup vzorků skel s vrstvou $\text{SnO}_2 + \text{F}$ v závislosti na koncentraci F.

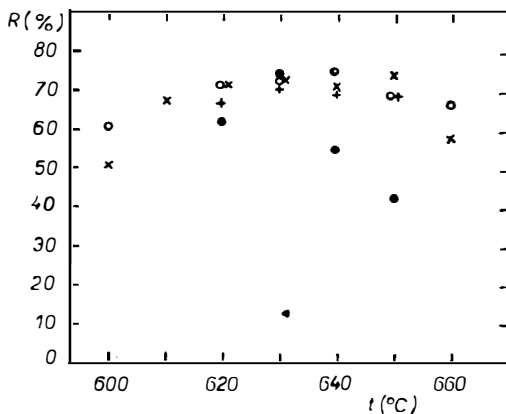
R — odrazivost při vlnové délce 10 μm ; T — střední hodnota celkového prostupu v oblasti 400—700 nm
 k_F — hmotnostní obsah fluóru.

Použitý roztok: $\text{SnCl}_4 + \text{HF}$ $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2 + \text{HF}$
 R ■ +
 T ○ ×



Obr. 3. Spektrální křivky IČ odrazivosti vrstev $\text{SnO}_2 + \text{F}$, nastříkaných z roztoku $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2 + \text{HF}$.
 R — odrazivost; λ — vlnová délka; a, b, c, d, — vzorky nanesené za různých podmínek.

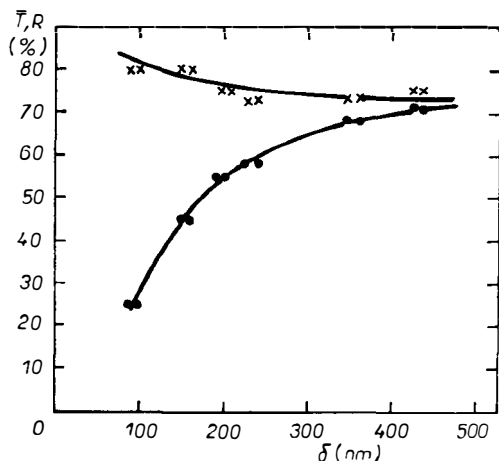
maximální hodnota dosahuje až 75 %. Přitom celkový viditelný prostup má střední hodnotu 80 %, což je pouze o 10 % méně než čisté plavené sklo stejné tloušťky. Závislost odrazivosti a prostupu na obsahu fluóru je poměrně nevýrazná, jak je vidět z obr. 2. Optimální výchozí teplota skla leží v oblasti 630—650 °C, přičemž její hodnota se mění s měnící se koncentrací fluóru (obr. 4).



Obr. 4. IČ odrazivost vrstev $\text{SnO}_2 + \text{F}$, nastříkaných z roztoku $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2 + \text{HF}$, v závislosti na výchozí teplotě skla.

R — odrazivost při vlnové délce 10 μm ; t — výchozí teplota skla.

Koncentrace F: 2 % ●
3 % ○
4 % ×
5 % +



Obr. 5. Odrazivost při 10 μm a celkový viditelný prostup skel s dopovanými vrstvami $\text{SnO}_2 + \text{F}$, nastříkanými z roztoku $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2 + \text{HF}$, v závislosti na tloušťce vrstvy.

R — odrazivost při vlnové délce 10 μm ; \bar{T} — střední hodnota celkového prostupu v oblasti 400—700 nm; δ — tloušťka vrstvy.

R — ●
T — ×

Závislost odrazivosti na tloušťce vrstvy na obr. 5 má tvar, který se všeobecně v literatuře uvádí jako charakteristický pro dopované polovodivé vrstvy (viz např. [11]): zpočátku zhruba lineární růst odrazivosti s rostoucí tloušťkou vrstvy se přibližně kolem tloušťky 200 nm začíná zpomalovat a další zvyšování tloušťky nad asi 350 nm již vede pouze k malému zvětšení odrazivosti. V témže obrázku jsou pro porovnání uvedeny i hodnoty celkového viditelného prostupu. Přes určitý rozptyl je vidět, že střední hodnota viditelného prostupu s rostoucí tloušťkou vrstvy mírně klesá, asi o 5—7 % při změně tloušťky z 90 na 430 nm. (Na obr. 5 reprezentují dvojice bodů vždy pro jednu hodnotu odrazivosti, resp. prostupu dvě nezávislá měření tloušťky na témže vzorku. Podrobnosti o způsobu měření tloušťky vrstev jsou uvedeny v [12].)

DISKUSE

Srovnáme-li vrstvy různého složení a různým způsobem nanášené podle rostoucích maximálních hodnot IC odrazivosti, dostáváme následující posloupnost: $SnO_2 + Sb$ z par, $SnO_2 + Sb$ z aerosolu, $SnO_2 + F$ z aerosolu $SnCl_4 + HF$, $SnO_2 + F$ z aerosolu $(CH_3)_2SnCl_2 + HF$.

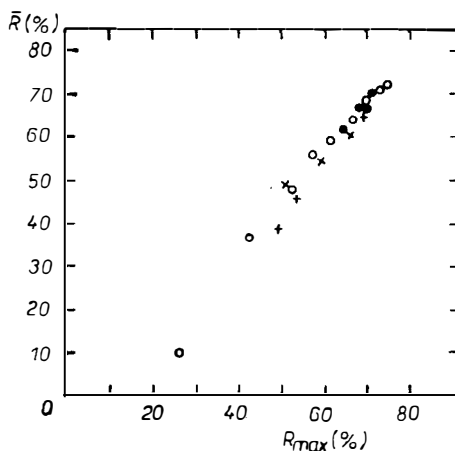
Menší kvalita vrstev nanášených z par je pravděpodobně dána ještě ne zcela zvládnutým a nedostatečně reprodukovatelným postupem nanášení.

Větší účinek fluóru jako dopující látky ve srovnání s antimonem je v souladu s literárními údaji o vlivu těchto příměsí na koncentraci a pohyblivost vodivostních elektronů v dopovaném SnO_2 [11, 13]: Při dopování antimonem se dosahuje vyšší koncentrace elektronů, avšak následkem porušení symetrie krystalové mříže substitucí $Sb \rightarrow Sn$ se sníží jejich pohyblivost. Fluór zaplňuje kyslíkové vakance, které působily jako silná rozptylová centra. V důsledku toho se pohyblivost elektronů zvýší natolik, že i při jejich nižší koncentraci se jejich střední volná dráha a tím i elektrická vodivost a IC odrazivost materiálu zvýší.

Příčina rozdílu mezi vrstvami $SnO_2 + F$, nastříkávanými z chloridu cíničitého a dimetyldichloridu cíničitého, není zcela jasná. Obě výchozí suroviny se odlišují především obsahem chlóru. Podrobné studium vlivu obsahu chlóru ve stříkaném roztoku na elektrickou vodivost vrstev [14] ukázalo, že ionty chlóru reagují s ionty sodíku, které nadifundovaly do vrstvy ze skla a které snižovaly její elektronovou vodivost. Je-li koncentrace chlóru ve vrstvě menší než koncentrace sodíku, vede zvýšení obsahu chlóru ke snížení počtu „nezkompenzovaných“ iontů Na^+ a tím ke zvýšení vodivosti. Naše měření však vedou k opačné závislosti — s rostoucím obsahem chlóru odrazivost (a tedy i elektrická vodivost) klesá. Tento jev by bylo možno vysvětlit nižším obsahem nadifundovaného sodíku ve vrstvě, na jehož zkompenzování potom stačí menší množství chlóru. Kromě toho je pravděpodobné, že maxima vodivosti se nedosahuje při úplné kompenzaci Cl^- a Na^+ , ale při nižší koncentraci chlóru. Bylo totiž dokázáno [15], že narostlé krystalky $NaCl$ se poměrně snadno odlupují a zanechávají ve vrstvě SnO_2 poruchy, jež nutně snižují pohyblivost volných elektronů a tím i elektrickou vodivost.

Další rozdíl mezi vrstvami nastříkanými z $SnCl_4$ a z $(CH_3)_2SnCl_2$ je v rychlosti růstu: při stříkání roztoku $SnCl_4$ roste vrstva rychleji, což může být způsobeno menší spotřebou tepla na ohřátí a odpaření rozpouštědla — pro etylalkohol, použitý při stříkání $SnCl_4$, zhruba $5 \times$ méně než pro vodu, již byl ředěn dimetyldichlorid (se započtením rozdílného obsahu cínu v obou roztocích). Je možné, že při vyšší rychlosti depozice má vrstva větší koncentraci poruch krystalické mříže, a tím i horší vodivost a odrazivost.

Při posuzování kvalit nanesených vrstev sloužila jako rozhodující kritérium maximální hodnota odrazivosti, ležící ve všech případech v těsném okolí vlnové délky $10\ \mu\text{m}$. Na obr. 6 je uveden vztah mezi touto veličinou a střední hodnotou odrazivosti v intervalu vlnových délek $3\text{--}14\ \mu\text{m}$. (Určenu obdobně jako v případě středního prostupu graficko-početně z příslušných spektrálních křivek.) Je vidět, že pro všechny 4 typy dopovaných vrstev je střední hodnota odrazivosti



Obr. 6. Střední hodnota odrazivosti dopovaných vrstev $\text{SnO}_2 + \text{F}$ resp. $\text{SnO}_2 + \text{Sb}$ v závislosti na hodnotě odrazivosti při $10\ \mu\text{m}$.

\bar{R} — střední odrazivosti v oblasti $3\text{--}14\ \mu\text{m}$, R_{max} — maximální odrazivost (kolem vlnové délky $10\ \mu\text{m}$).

Použitý roztok: $\text{SnCl}_4 + \text{SbCl}_3$ ×
 $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2 + \text{SbCl}_3$ +
 $\text{SnCl}_4 + \text{HF}$ •
 $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2 + \text{HF}$ o

jednoznačnou, téměř lineární funkcí maximální odrazivosti. Použité zjednodušení tedy bylo plně oprávněné: Vrstvy s vyšší hodnotou maximální odrazivosti kolem $10\ \mu\text{m}$ mají zároveň vyšší odrazivost v celém spektru nízkoteplotního infračerveného záření.

ZÁVĚR

Tepelným rozkladem par nebo aerosolu chloridu cínitého nebo dimetyldichloridu cínitého s přidavkem antimonu nebo fluóru byly vytvořeny na povrchu zahřátého skla dopované vrstvy SnO_2 o tloušce řádově stovek nm s vysokou IČ odrazivostí a vysokým viditelným prostupem. Nejlepší výsledky byly dosaženy nastříkáváním vodního roztoku $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2 + \text{HF}$: maximální IČ odrazivost kolem $10\ \mu\text{m}$ byla 75 % a střední viditelný prostup kolem 80 %.

Literatura

- [1] Dittmer G.: *Glass* 58, 363 (1981).
- [2] Fan J. C. C. aj.: *Appl. Phys. Letters* 25, 693 (1974).
- [3] Gläser H. J.: *Glass Technol.* 21, 254 (1980).
- [4] Vorobjeva O. V.: *Steklo*. 1972, 1, 18.

- [5] Anon.: Sprechsaal 113, 377 (1980).
- [6] Frank G., Kauer E., Köstlin H.: Thin Solid Films 77, 107 (1981).
- [7] Kalbskopf R.: Thin Solid Films 77, 65 (1981).
- [8] Gläser H. J.: Glastechn. Ber. 53, 245 (1980).
- [9] Vašíček A.: Optika tenkých vrstev. 1. vyd., str. 124, NČSAV, Praha 1956.
- [10] Simon J.—Mac Mahon H. O.: J. Amer. Ceram. Soc. 36, 160 (1953).
- [11] De Waal H.—Simonis F.: Thin Solid Films 77, 253 (1981).
- [12] Kavka J., Kubišta P.: Sklár a keramik 32, 299 (1982).
- [13] Astafjeva L. V.—Skorňakov, G. P.: Neorg. Matěr. 17, 1673 (1981).
- [14] Hennaut M. F. aj.: Verres Réfr. 35, 249 (1981).
- [15] Geotti-Bianchini F., Scalet B., Verita M.: Verres Réfr. 35, 245 (1981).

ТЕПЛОТРАЖАТЕЛЬНЫЕ СЛОИ НА СТЕКЛЕ

Ян Кавка

*Государственный научно-исследовательский институт стекла
501 92 Градец Кралове*

В предлагаемой статье автором описывается опыт с приготовлением слоев на базе высоко дегенерированных полупроводников. Слои двуоксида олова с добавкой фтора или сурьмы наносили на поверхность нагретого листового стекла float пиролитическим разложением соединений олова. Нанесение проводили на лабораторной установке с одной стороны набрызгиванием аэрозоля соответствующего раствора, с другой стороны подводкой смеси газов.

При температуре нанесения 580—650 °C и времени нанесения 5—60 с образовался слой SnO₂ толщиной 200—600 нм. Слои с добавкой сурьмы и полученные из газовой фазы достигали максимальной ИК отражательной способности 66 %, средняя величина пропускания света в видимой области составляла около 80 %.

Слои того же состава, полученные аэрозольным методом, имели максимальную ИК отражательную способность 69 % и общее видимое пропускание света около 75 %. В работе приводятся зависимости отражательной способности и пропускания света от концентрации сурьмы.

Наилучшие результаты были получены аэрозольным нанесением слоев из раствора диметилхлорида четырехвалентного олова с добавкой фтористоводородной кислоты. В спектральном пределе 4—13 мкм отражательная способность слоев достигала величины выше 70 %, максимальная величина — 75 %. Общее видимое пропускание света стеклами со слоем имело среднюю величину 80 %, что только на 10 % меньше по сравнению с чистым стеклом float одинаковой толщины.

Оптимальная исходная температура стекла с точки зрения ИК отражательной способности является функцией концентрации фтора, зависимость отражательной способности от толщины слоя является резкой приблизительно до 350 нм. Видимое пропускание понижается с растущей толщиной слоя только незначительно.

Рис. 1. ИК отражательная способность или видимое пропускание света проб стекла со слоем SnO₂ + Sb в зависимости от концентрации Sb. R — отражательная способность при длине волны 10 мкм, T — средняя величина прямого пропускания света в области 400—700 нм, к_{Sb} — весовое содержание сурьмы.

Используемый раствор: SnCl₄ + SbCl₃ (CH₃)₂SnCl₂ + SbCl₃

R	■	+
T	○	×

Рис. 2. ИК отражательная способность или видимое пропускание проб стекла со слоем SnO₂ + F в зависимости от концентрации F. R — отражательная способность при длине волны 10 мкм, T — средняя величина общего пропускания света в области 400—700 нм, к_F — весовое содержание F.

Используемый раствор: SnCl₄ + HF (CH₃)₂SnCl₂ + HF

R	■	+
T	○	×

Рис. 3. Спектральные кривые ИК отражательной способности слоев SnO₂ + F, наносимых аэрозольным методом из раствора (CH₃)₂SnCl₂ + HF. R — отражательная способность, λ — длина волны, a, b, c, d — пробы нанесенные при разных условиях.

Рис. 4. ИК отражательная способность слоев $\text{SnO}_2 + \text{F}$, наносимых аэрозольным методом из раствора $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2 + \text{HF}$ в зависимости от исходной температуры стекла. R — отражательная способность при длине волны $10 \mu\text{m}$, t — исходная температура стекла.

Концентрация: F : 2% — ●, 3% — ○, 4% — ×, 5% — +.

Рис. 5. Отражательная способность при $10 \mu\text{m}$ и общее видимое пропускание света слоев $\text{SnO}_2 + \text{F}$, наносимых аэрозольным методом из раствора $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2 + \text{HF}$, в зависимости от толщины слоя. R — отражательная способность при длине волны $10 \mu\text{m}$, T — средняя величина общего пропускания света в области $400-700 \text{ nm}$, δ — толщина слоя.

R — ○, T — ×.

Рис. 6. Средняя величина отражательной способности слоев $\text{SnO}_2 + \text{F}$ или $\text{SnO}_2 + \text{Sb}$ в зависимости от величины отражательной способности при $10 \mu\text{m}$. R — средняя отражательная способность в области $3-14 \mu\text{m}$, R_{max} — максимальная отражательная способность (около длины волны $10 \mu\text{m}$).

Используемый раствор: $\text{SnCl}_4 + \text{SbCl}_3$ — ×, $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2 + \text{SbCl}_3$ — +, $\text{SnCl}_4 + \text{HF}$ — ●, $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2 + \text{HF}$ — ○.

HEAT-REFLECTING LAYERS ON GLASS

Jan Kavka

State Glass Research Institute, 501 92 Hradec Králové

The paper deals with experience with the formation of heat-reflecting layers based on highly degenerated semiconductors. Layers of tin dioxide doped with fluorine or antimony were deposited onto the surface of heated float glass by pyrolytic decomposition of various tin compounds. The deposition was carried out in a laboratory apparatus by spraying on an aerosol of the respective solution, or by introducing a mixture of gases.

At temperatures of $580-650^\circ\text{C}$ and deposition times of 5 to 60 s the SnO_2 layer formed was $200-600 \text{ nm}$ in thickness. The antimony-doped layers prepared from gaseous phase achieved the maximum IR reflectivity of 66% while the mean transmissivity in the visible region amounted to about 80%.

The layers of the same composition prepared by spraying on had a maximum IR reflectivity of 69% and a total visible transmissivity of about 75%. The dependence of reflectivity and transmissivity on antimony concentration are plotted in the diagrams.

The best results have been obtained by spraying on the layers from a solution of tin dimethyl-dichloride with an addition of hydrofluoric acid. Within the spectral range of $4-13 \mu\text{m}$, the reflectivity of the layers exceeded 70%, the maximum value being 75%. The total visible transmissivity of glasses with a layer had a mean value of 80%, which is by only 10% less than for pure float glass of the same thickness. The optimum initial glass temperature from the standpoint of IR reflectivity is a function of fluorine concentration; the dependence of reflectivity on layer thickness is distinct up to about 350 nm . The visible transmissivity decreases with increasing layer thickness to an insignificant degree only.

Fig. 1. IR reflectivity and visible transmissivity of glass specimens with an $\text{SnO}_2 + \text{Sb}$ layer as a function of Sb concentration.

R — reflectivity at $10 \mu\text{m}$ wavelength; T — mean direct transmissivity within the $400-700 \text{ nm}$ region; k_{Sb} — antimony weight concentration.

Solution employed: $\text{SnCl}_4 + \text{SbCl}_3$ (CH₃)₂SnCl₂ + SbCl₃

R	■	+
T	○	×

Fig. 2. The IR reflectivity and visible transmissivity of glass specimens with an $\text{SnO}_2 + \text{F}$ layer as a function of F concentration.

R — reflectivity at $10 \mu\text{m}$ wavelength; T — mean total transmissivity within the $400-700 \text{ nm}$ region; k_{F} — fluorine weight concentration.

Solution employed: $\text{SnCl}_4 + \text{HF}$ (CH₃)₂SnCl₂ + HF

R	■	+
T	○	×

Fig. 3. Spectral curves of IR reflectivity of SnO₂ + F layers sprayed from a solution of (CH₃)₂SnCl₂ + HF.

R — Reflectivity; λ — wavelength; a, b, c, d, — samples deposited under various conditions.

Fig. 4. IR reflectivity of SnO₂ + F layers sprayed from (CH₃)₂SnCl₂ + HF solution as a function of initial glass temperature.

R — reflectivity at wavelength 10 μm; t — initial glass temperature.

Fluorine concentration: 2 % ●
3 % ○
4 % ×
5 % +

Fig. 5. Reflectivity at 10 μm and total visible transmissivity of glasses with doped layers of SnO₂ + F sprayed from (CH₃)₂SnCl₂ + HF solution as a function of layer thickness.

R — reflectivity at 10 μm wavelength; T — mean total transmissivity within the 400—700 nm region; δ — layer thickness.

R — ○
T — ×

Fig. 6. Reflectivity value of doped layers of SnO₂ + F or Sn● + Sb as a function of reflectivity value at 10 μm.

R — mean reflectivity in the 3—14 μm range. R_{max} — maximum reflectivity (around 10 μm wavelength)

Solution employed: SnCl₄ + SbCl₃ ×
(CH₃)₂SnCl₂ + SbCl₃ +
SnCl₄ + HF ●
(CH₃)₂SnCl₂ + HF ○

CRYSTALS — GROWTH, PROPERTIES AND APPLICATIONS (Kryštály — pestovanie, vlastnosti a použitie), diel 6. Editor H. C. Freyhardt. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1982, 115 str., 60 obr., 4 tab., cena 86.— DM.

Šiesty diel tejto série o pokrokoch v oblasti pestovania kryštálov, ich vlastností a použitia (recenzia predošlého dielu: Silikáty 27, 1982, 84) je monotematický a venovaný problematike iónovej mikroskopie (field-ion microscopy, v skratke FIM). Na rozdiel od predošlých dielov je dielom jediného autora, R. Wagnera — jeho habilitačnou prácou. Aj skutočnosť, že táto monografia je venovaná špeciálnej experimentálnej metóde a nie špeciálnym materiálom, je v tejto sérii nová.

Iónová mikroskopia bola objavená r. 1951 E. W. Müllerom, ktorý ukázal, že je možné dosiahnuť ionizáciu inertného plynu nad povrchom kovového hrotu — práve v oblastiach silného elektrického poľa nad „výčnelkami“ atomárnych rozmerov — a použiť tieto ióny na zobrazenie povrchu hrotu na fluorescenčnom tienidle, s rozlišovacou schopnosťou okolo 0,3 nm. Neskôr sa podarilo kombinovať iónový mikroskop s hmotnostným spektrometrom, čo umožnilo aj kvalitatívnu charakterizáciu častíc na povrchu hrotu (time-of-flight method).

Wagnerova monografia má štyri kapitoly: 1. Úvod, 2. Princípy FIM techniky, 3. Hmotnostná spektroskopia jednotlivých atómov v kombinácii s FIM a 4. Aplikácia a výsledky. V prvých troch kapitolách autor rozoberá detailne fyzikálne princípy metódy (škoda, že nevenoval viac pozornosti indexácii mikrofotografií, ale odkazuje čitateľa iba na literatúru) — v poslednej kapitole, ktorá je najrozsiahlejšia, popisuje aplikáciu metódy — predovšetkým v oblasti fyzikálnej metalurgie, ale ukazuje aj jej možnosti v oblasti polovodičov. Z uvedených výsledkov — nielen z literatúry, ale aj dosiahnutých autorom samotným — si možno urobiť slušný obraz o určovaní ultramikroskopických porúch v kovoch a zliatinách, ich chemizme, kvalitatívnej analýze usporiadania na malú i veľkú vzdialenosť, o kompozičných fluktuáciách, fázových transformáciách a pod., nevynímajúc ani analýzu kovových skiel.

Ako vidno, kniha je určená predovšetkým metalurgom, ale poskytne cenné informácie aj pracovníkom v oblasti polovodičov.

S. Ďurovič