

Ю.А. Хохлов¹, А.Г. Крынин¹, В.А. Богатов¹, П.П. Кисляков¹

ОПТИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ИНДИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ОЛОВОМ, ОСАЖДЕННЫХ НА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНУЮ ПЛЕНКУ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ (БЛИЖНЯЯ ИНФРАКРАСНАЯ ОБЛАСТЬ СПЕКТРА)

Исследованы оптические свойства полиэтилентерефталатной пленки с покрытием оксида индия, легированного оловом (ITO), осажденным методом реактивного магнетронного распыления. Определены оптические константы ITO покрытий с разной электропроводностью в инфракрасной области спектра ($\lambda=1,5-20$ мкм).

Ключевые слова: ITO, оптические константы, магнетронное распыление, прозрачный электрод.

Yu.A. Khokhlov¹, A.G. Krynin¹, V.A. Bogatov¹, P.P. Kislyakov¹

OPTICAL CONSTANTS OF THIN INDIUM OXIDE FILMS, ALLOYED BY TIN AND DEPOSITED ONTO POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FILM BY THE REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING METHOD (SPECTRUM INFRARED SHORT-RANGE REGION)

The optical properties of polyethylene terephthalate film with the coating of indium oxide, alloyed by tin (ITO) and deposited by the reactive magnetron sputtering method were investigated. The optical ITO coating constants were determined with the various electrical conductivity in the infrared spectrum region ($\lambda=1,5-20$ μm).

Keywords: ITO, optical constants, magnetron sputtering, transparent electrode.

¹ Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Оптически прозрачные электропроводящие покрытия оксида индия, легированного оловом (ITO), широко используются в разных областях техники как в качестве прозрачных электродов для жидкокристаллических дисплеев, электродлюминисцентных панелей, электрохромных материалов и т. п., так и в качестве низкоэмиссионных покрытий для преобразователей солнечной энергии и материалов остекления. В последнее время большое внимание уделяется исследованиям в области получения тонкопленочных ITO электродов на полимерных подложках [1, 2]. Это связано с тем, что ITO покрытие обладает уникальным сочетанием оптических, электрических и эксплуатационных свойств, а низкая температура кристаллизации позволяет получать такие покрытия на полимерных пленках.

Важнейшими характеристиками оптических покрытий, необходимыми для разработки слоистых полимерных оптических материалов, в том числе материалов с прозрачными электродами, являются оптические константы [3]. В работах [4, 5] приведены результаты исследований по определению оптических констант ITO покрытий методами спектроскопии в области спектра с длиной волны от 0,3 до 1,7 мкм. Однако данные по оптическим константам ITO в инфракрасной области спектра в литературе практически отсутствуют.

В данной работе приведены результаты исследования по определению оптических констант (показателей преломления n и поглощения k) ИТО покрытий с разной электропроводностью в ИК области спектра ($\lambda=1,5-20$ мкм).

Покрyтия для исследований получали методом реактивного магнетронного распыления мишени из сплава индия (90%) и олова (10%) в смеси аргона с кислородом в экспериментально-технологических вакуумных установках, описанных в работах [6, 7]. С целью поддержания постоянной скорости реактивного распыления металлической мишени система магнетронного распыления и источник ее электропитания обеспечивали одновременную стабилизацию тока и напряжения разряда [8]. Источник ионов с замкнутым дрейфом электронов использовали для плазмохимической обработки поверхности подложки [9] и ионно-стимулированного осаждения покрытия.

Измерение спектральных зависимостей коэффициентов пропускания и отражения проводили в видимой области спектра с помощью спектрофотометра СФ 2000 и приставки отражения СФО-2000; в ИК области спектра – с помощью ИК Фурье спектрофотометра ФСМ 1201 и приставки зеркального отражения ПЗО-10 с углом падения луча 10 град.

Толщину покрытия определяли с помощью спектроэллипсометра (модель «Эльф») по результатам измерений в области прозрачности (область спектра, в которой материал покрытия не поглощает излучение). Область прозрачности материала покрытия определяли путем относительного измерения коэффициентов отражения со стороны покрытия и со стороны подложки. При отсутствии поглощения отношение этих коэффициентов равно 1. У ИТО покрытий, полученных в данной работе, область прозрачности находилась в диапазоне длин волн от 600 до 1000 нм.

Величину поверхностного сопротивления R_s покрытия определяли методом квадрата, для чего на поверхность покрытия наносили две параллельные медные шинки таким образом, чтобы область покрытия между ними имела форму квадрата, и измеряли электрическое сопротивление между этими шинками. Удельную электропроводность покрытия σ рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{\delta \cdot R_s}, \quad (1)$$

где δ – толщина покрытия.

Оптические константы в ИК области спектра определяли фотометрическим методом [10] по результатам измерений коэффициента пропускания T и коэффициентов отражения образца со стороны покрытия $R_{пр}$ и со стороны подложки $R_{обр}$.

При расчете оптических констант учитывали, что измеренные значения коэффициентов пропускания и отражения вносит вклад не только поверхность подложки, на которую нанесено покрытие, но и противоположная (обратная) поверхность подложки (рис. 1).

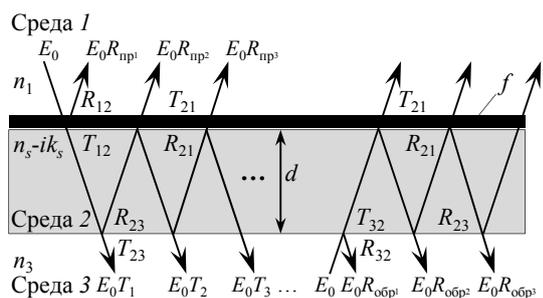


Рис. 1. Ход лучей при прохождении электромагнитной волны через подложку с покрытием: E_0 – интенсивность падающего излучения; n_1 и n_3 – показатели преломления сред 1 и 3, обрамляющих подложку с покрытием; среда 2 – подложка (полиэтилентерефталат) толщиной d с показателем поглощения k_s ; f – покрытие (ИТО); T_{12} , R_{12} – энергетические коэффициенты пропускания и отражения границы раздела среды 1 и подложки с покрытием при падении излучения из среды 1; T_{21} , R_{21} – энергетические коэффициенты пропускания и отражения границы раздела среды 1 и подложки с покрытием при падении излучения из среды 2; T_{32} , T_{23} , R_{32} , R_{23} – энергетические коэффициенты пропускания и отражения границы раздела сред 2 и 3 соответственно

С учетом многократного переотражения излучения от двух поверхностей (см. рис. 1) можно записать систему уравнений, позволяющую рассчитать энергетические коэффициенты пропускания и отражения подложки с покрытием, если известны оптические константы и толщина подложки d :

$$T = \frac{T_{12}T_{23} \exp(-\alpha \cdot d)}{1 - R_{21}R_{23} [\exp(-\alpha \cdot d)]^2};$$

$$R_{\text{пр}} = R_{12} + \frac{T_{12}T_{21}R_{23} [\exp(-\alpha \cdot d)]^2}{1 - R_{21}R_{23} [\exp(-\alpha \cdot d)]^2};$$

$$R_{\text{обр}} = R_{23} + \frac{T_{23}^2 R_{21} [\exp(-\alpha \cdot d)]^2}{1 - R_{21}R_{23} [\exp(-\alpha \cdot d)]^2},$$
(2)

где T , $R_{\text{пр}}$, $R_{\text{обр}}$ – измеренные значения коэффициентов пропускания прямого и обратного отражения от образца с покрытием соответственно; $\alpha = \frac{4\pi k_s}{\lambda}$ – коэффициент поглощения подложки; λ – длина волны излучения; k_s – показатель поглощения (главный коэффициент поглощения) подложки.

Из системы уравнений (2) можно получить соотношения для определения энергетических коэффициентов пропускания и отражения от поверхности подложки с покрытием T_{12} , R_{12} , R_{21} :

$$T_{12} = \frac{T \cdot T_{23}}{(R_{\text{обр}} R_{23} - R_{23} + T_{23}) \exp(-\alpha \cdot d)};$$

$$R_{12} = R_{\text{пр}} - \frac{T^2 R_{23}}{R_{\text{обр}} R_{23} - R_{23} + T_{23}};$$

$$R_{21} = \frac{(R_{\text{обр}} - R_{23})}{(R_{\text{обр}} R_{23} - R_{23} + T_{23}) [\exp(-\alpha \cdot d)]^2}.$$
(3)

Входящие в систему уравнений (3) величины R_{23} , T_{23} и α определяли по результатам предварительных измерений спектральных коэффициентов пропускания и отражения чистой подложки (рис. 2), считая, что коэффициенты отражения и пропускания двух поверхностей подложки одинаковы.

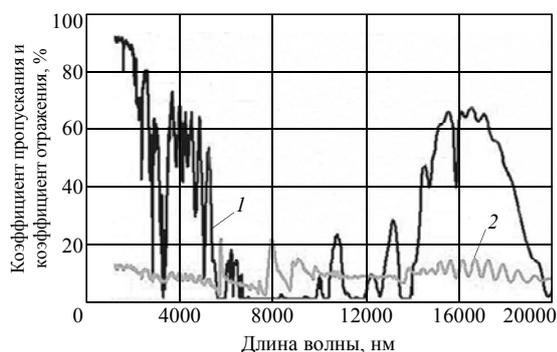


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания (1) и отражения (2) ПЭТФ пленки толщиной 125 мкм

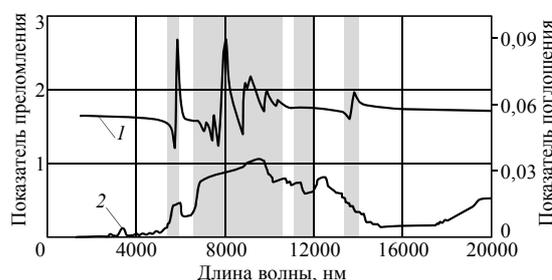


Рис. 3. Зависимости оптических констант ПЭТФ пленки от длины волны в ИК области спектра: 1, 2 – показатели преломления и поглощения соответственно

В этом случае систему уравнений (3) можно свести к виду:

$$T = \frac{\left(1 + T \cdot e^{\frac{-4\pi k_s \cdot d}{\lambda}} - R\right)^2 \cdot e^{\frac{-4\pi k_s \cdot d}{\lambda}}}{\left(1 + T \cdot e^{\frac{-4\pi k_s \cdot d}{\lambda}}\right)^2 - \left(R \cdot e^{\frac{-4\pi k_s \cdot d}{\lambda}}\right)^2}; \quad (4)$$

$$R = \frac{(1 - n_s)^2 + k_s^2}{(1 + n_s)^2 + k_s^2} \cdot \left(1 + T \cdot e^{\frac{-4\pi k_s \cdot d}{\lambda}}\right),$$

где T , R – соответственно измеренные коэффициенты пропускания и отражения ПЭТФ пленки на длине волны λ ; d , n и k – соответственно толщина, показатели преломления и поглощения ПЭТФ пленки.

При выводе уравнения (4) учитывали соотношения:

$$R_{23} = \frac{(1 - n)^2 + k^2}{(1 + n)^2 + k^2}; \quad T_{23} = 1 - R_{23}. \quad (5)$$

На рис. 3 приведены спектральные зависимости оптических констант ПЭТФ пленки. На заштрихованных участках расчетные значения оптических констант ПЭТФ пленки не достоверны, так как измеренный коэффициент пропускания близок к нулю.

Подставляя в систему уравнений (3) значения оптических констант ПЭТФ пленки и измеренные значения T , $R_{пр}$, $R_{обр}$ образца ПЭТФ пленки с покрытием, можно рассчитать коэффициенты отражения и пропускания границы раздела «покрытие–подложка» T_{12} , R_{12} , которые в случае однослойного покрытия связаны с оптическими константами и толщиной покрытия следующими соотношениями:

$$R_{12} = \frac{r_1 + r_2 \cdot e^{\frac{-4 \cdot i \cdot \pi \cdot d \cdot (n - ik)}{\lambda}}}{1 + r_1 \cdot r_2 \cdot e^{\frac{-4 \cdot i \cdot \pi \cdot d \cdot (n - ik)}{\lambda}}} \cdot \left(\frac{r_1 + r_2 \cdot e^{\frac{-4 \cdot i \cdot \pi \cdot d \cdot (n - ik)}{\lambda}}}{1 + r_1 \cdot r_2 \cdot e^{\frac{-4 \cdot i \cdot \pi \cdot d \cdot (n - ik)}{\lambda}}} \right)^*; \quad (6)$$

$$T_{12} = \frac{n_s}{n_1} \cdot \frac{t_1 + t_2 \cdot e^{\frac{-2 \cdot i \cdot \pi \cdot d \cdot (n - ik)}{\lambda}}}{1 + r_1 \cdot r_2 \cdot e^{\frac{-4 \cdot i \cdot \pi \cdot d \cdot (n - ik)}{\lambda}}} \cdot \left(\frac{t_1 + t_2 \cdot e^{\frac{-2 \cdot i \cdot \pi \cdot d \cdot (n - ik)}{\lambda}}}{1 + r_1 \cdot r_2 \cdot e^{\frac{-4 \cdot i \cdot \pi \cdot d \cdot (n - ik)}{\lambda}}} \right)^*,$$

где $r_1 = \frac{n_1 - (n - ik)}{n_1 + (n - ik)}$ и $r_2 = \frac{(n - ik) - (n_s - ik_s)}{(n - ik) + (n_s - ik_s)}$ – амплитудные коэффициенты отражения от первой и

второй поверхности покрытия соответственно; $t_1 = \frac{2n_1}{n_1 + (n - ik)}$ и $t_2 = \frac{2(n - ik)}{(n - ik) + (n_s - ik_s)}$ – амплитудные коэффициенты пропускания первой и второй поверхности покрытия соответственно; * – обозначает комплексно-сопряженную величину.

Для решения системы уравнений (6) использовали значения толщины δ покрытия, определенные с помощью спектроэллипсометра (модель «Эльф»), работающего в видимой области спектра. Решение системы уравнений (6) может быть выполнено с помощью известных математических программ, например Mathcad.

Для определения оптических констант в ИК области спектра методом реактивного магнетронного распыления были изготовлены образцы ПЭТФ пленки с ИТО покрытиями приблизительно одинаковой толщины (310 ± 10 нм) и разными значениями величины поверхностного сопротивления (см. таблицу).

Характеристики ИТО покрытий толщиной 300±10 нм

Условный номер образца	Поверхностное сопротивление, Ом/□	Удельная проводимость, Ом·м ⁻¹	Интегральный коэффициент пропускания видимого света, %
1	34	9,8·10 ⁴	78,0
2	54	6,2·10 ⁴	78,5
3	86	3,9·10 ⁴	78,9
4	160	2,1·10 ⁴	78,7

На рис. 4 приведен пример измеренных спектральных зависимостей коэффициентов пропускания и отражения ПЭТФ пленки с ИТО покрытием.

Результаты расчетов оптических констант ИТО покрытий с разными значениями поверхностного сопротивления, осажденных на ПЭТФ пленку, представлены точками на рис. 5.

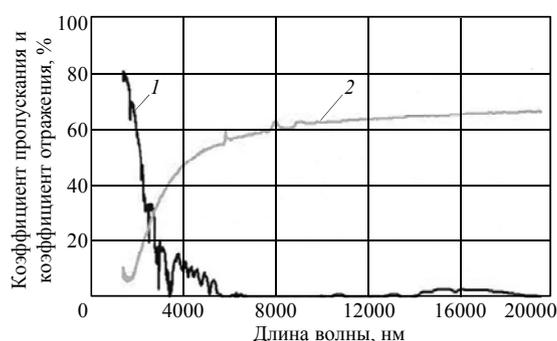


Рис. 4. Пример спектральных зависимостей коэффициентов пропускания (1) и отражения (2) ПЭТФ пленки с ИТО покрытием (поверхностное сопротивление 34 Ом/□)

Из-за непрозрачности ПЭТФ пленки на участке ИК спектра с длиной волны 5,5–15 мкм оптические константы ИТО рассчитать не удалось. Однако известно, что на этом участке спектра (длина волны излучения превышает длину волны, соответствующую плазменной частоте, которая для ИТО покрытий составляет 1,5–2,0 мкм) величины оптических констант определяются взаимодействием излучения со свободными электронами материала и не могут претерпевать резких изменений. Поэтому недостающие данные можно получить аппроксимацией.

В рамках классического описания движения электронов в электропроводящих материалах, предложенного в 1900 году Паулем Друдом, оптические константы электронных проводников определяются концентрацией свободных электронов и удельной проводимостью материала и могут быть рассчитаны из следующих соотношений [11]:

$$n^2 - k^2 = \epsilon_g - \frac{e^2 N_e}{\epsilon_0 m^* m_e (\omega^2 + \gamma^2)}; \quad 2nk = \frac{\gamma e^2 N_e}{\omega [\epsilon_0 m^* m_e (\omega^2 + \gamma^2)]}; \quad (7)$$

$$\gamma = \frac{N_e e^2}{m^* m_e \sigma_0}; \quad \omega = \frac{2\pi c}{\lambda},$$

где ϵ_g — диэлектрическая проницаемость вещества в отсутствие свободных электронов; m^* — относительная эффективная масса электрона; m_e — масса электрона; ϵ_0 — диэлектрическая постоянная; ω — частота излучения; e — заряд электрона; N_e — концентрации свободных электронов; γ — коэффициент затухания электронного осциллятора (частота электрон-электронных столкновений); σ_0 — удельная проводимость на постоянном токе.

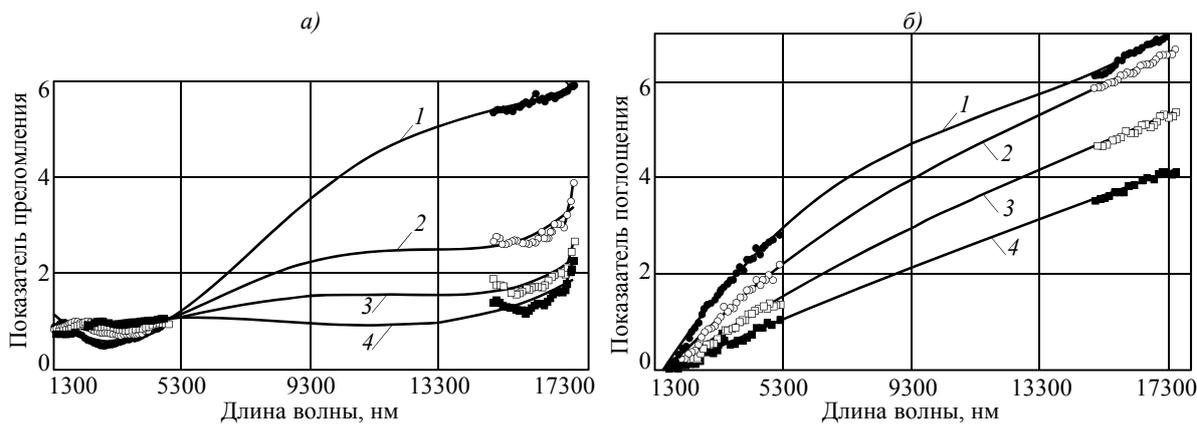


Рис. 5. Показатели преломления (а) и поглощения (б) ИТО покрытий с разной удельной проводимостью (образцы 1–4 – см. таблицу) в ИК области спектра

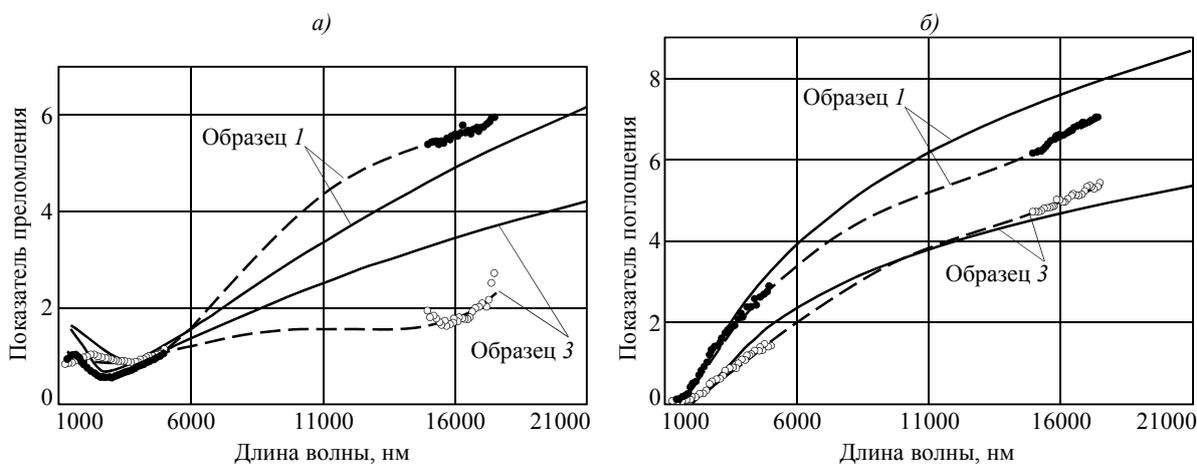


Рис. 6. Сравнение экспериментальных (---) и расчетных (—) значений оптических констант ИТО покрытия (образцы 1 и 3 – см. таблицу) с удельной проводимостью $9,8 \cdot 10^4$ (1) и $3,9 \cdot 10^4$ Ом·м⁻¹ (3). Расчет проведен для значения концентрации свободных электронов $2,4 \cdot 10^{25}$ (1) и $1,2 \cdot 10^{25}$ м⁻³ (3), относительной эффективной массы электрона 0,3 и диэлектрической проницаемости вещества в отсутствие свободных электронов 4 (1) и 3,4 (3)

На рис. 6 приведено сравнение измеренных в данной работе оптических констант ИТО покрытия с результатами расчетов по теории Друде.

Сравнение экспериментальных данных с расчетами в рамках теоретической модели свободных электронов показало хорошее качественное совпадение. При расчетах в рамках теоретической модели величины ϵ_g , m^* и N_e подбирались таким образом, чтобы разница расчетных и экспериментальных значений была минимальной.

Полученные экспериментальные данные по значениям оптических констант ИТО покрытий с разной электропроводностью будут полезны для предварительных расчетов и оптимизации оптических свойств слоистых полимерных материалов с прозрачными электропроводящими покрытиями, при проектировании и разработке прозрачных в видимой области тепловых и электромагнитных экранов, электрохромных материалов и устройств фотовольтаики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Martin P.J., Netterfield R.P., McKenzie D.R. Properties of indium tin oxide films prepared by ion-assisted deposition Original Research Article //Thin Solid Films. 1986. V. 137. №2. P. 207–214.

2. Dobrowolski J.A., Ho F.C., Menagh D., Simpson R., Waldorf A. Transparent conducting indium tin oxide films formed on low or medium temperature substrates by ion-assisted deposition //Applied Optics. 1987. V. 26. №24. P. 5204–5210.
3. Богатов В.А., Кондрашов С.В., Хохлов Ю.А. Многофункциональные оптические покрытия и материалы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 343–348.
4. Yeon Sik Jung. Spectroscopic ellipsometry studies on the optical constants of indium tin oxide films deposited under various sputtering conditions //Thin Solid Films. 2004. V. 467. P. 36–42.
5. Synowickiu R.A. Spectroscopic ellipsometry characterization of indium tin oxide film microstructure and optical constants //Thin Solid Films. 1998. V. 313–314. P. 394–397.
6. Богатов В.А., Кондрашов С.В., Хохлов Ю.А. Получение градиентного покрытия оксинитрида алюминия методом реактивного магнетронного распыления //Авиационные материалы и технологии. 2010. №3. С. 19–21.
7. Богатов В.А., Захаров С.С., Кисляков П.П., Крынин А.Г., Хохлов Ю.А. Влияние режимов магнетронного напыления на оптико-физические свойства медных нанопокровтий //Наноматериалы и нанотехнологии. 2011. №4. С. 45–53.
8. Хохлов Ю.А., Богатов В.А., Березин Н.М. Стабилизация реактивного магнетронного осаждения магнитным полем //Физика и химия обработки материалов. 2012. №5. С. 46–50.
9. Богатов В.А., Хохлов Ю.А., Сытый Ю.В., Жадова Н.С. Влияние обработки в разряде с замкнутым дрейфом электронов на адгезионные свойства и прочность клеевых соединений полимеров //Клеи. Герметики. Технологии. 2011. №9. С. 27–31.
10. Андреев С.В., Губанова Л.А., Путилин Э.С. Оптические покрытия: Учеб. пособие. СПб.: СПбГУИТМО. 2006. С. 56–58.
11. Агнихотри О., Гупта Б. Селективные поверхности солнечных установок: Пер. с англ. М.: Мир. 1984. С. 15–40.

REFERENS LIST

1. Martin P.J., Netterfield R.P., McKenzie D.R. Properties of indium tin oxide films prepared by ion-assisted deposition Original Research Article //Thin Solid Films. 1986. V. 137. №2. P. 207–214.
2. Dobrowolski J.A., Ho F.C., Menagh D., Simpson R., Waldorf A. Transparent conducting indium tin oxide films formed on low or medium temperature substrates by ion-assisted deposition //Applied Optics. 1987. V. 26. №24. P. 5204–5210.
3. Bogatov V.A., Kondrashov S.V., Hohlov Ju.A. Mnogofunkcional'nye opticheskie pokrytija i materialy [Multipurpose optical coverings and materials] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 343–348.
4. Yeon Sik Jung. Spectroscopic ellipsometry studies on the optical constants of indium tin oxide films deposited under various sputtering conditions //Thin Solid Films. 2004. V. 467. P. 36–42.
5. Synowickiu R.A. Spectroscopic ellipsometry characterization of indium tin oxide film microstructure and optical constants //Thin Solid Films. 1998. V. 313–314. P. 394–397.
6. Bogatov V.A., Kondrashov S.V., Hohlov Ju.A. Poluchenie gradientnogo pokrytija oksinitrida aljuminija metodom reaktivnogo magnetronnogo raspylenija [Preparation of gradient coating aluminum oxynitride by reactive magnetron sputtering] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2010. №3. S. 19–21.
7. Bogatov V.A., Zaharov S.S., Kisljakov P.P., Krynin A.G., Hohlov Ju.A. Vlijanie rezhimov magnetronnogo napylenija na optiko-fizicheskie svojstva mednyh nanopokrytij [Influence of modes of a magnetron dusting on optical-physical properties of copper nanocoverings] //Nanomaterialy i nanotehnologii. 2011. №4. S. 45–53.
8. Hohlov Ju.A., Bogatov V.A., Berezin N.M. Stabilizacija reaktivnogo magnetronnogo osazhdenija magnitnym polem [Stabilization of jet magnetron sedimentation by a magnetic field] //Fizika i himija obrabotki materialov. 2012. №5. S. 46–50.
9. Bogatov V.A., Hohlov Ju.A., Sytyj Ju.V., Zhadova N.S. Vlijanie obrabotki v razrjadie s zamknutym drejfmom jelektronov na adgezionnye svojstva i prochnost' kleevyh soedinenij polimerov [Processing influence in the category with the closed drift of electrons on adhesive properties and durability of glue compounds of polymers] //Klei. Germetiki. Tehnologii. 2011. №9. S. 27–31.

10. Andreev S.V., Gubanova L.A., Putilin Je.S. Opticheskie pokrytija [Optical coverings]: Ucheb. posobie. SPb.: SPbGUITMO. 2006. S. 56–58.
11. Agnihotri O., Gupta B. Selektivnye poverhnosti solnechnyh ustanovok [Selective surfaces of solar installations]: Per. s angl. M.: Mir. 1984. S. 15–40.