

А.Г. Крынин¹, Ю.А. Хохлов¹

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОСТАБИЛИЗИРОВАННОЙ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНОЙ ПЛЕНКИ, ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОСТЕКЛЕНИЯ

Исследованы оптические свойства термостабилизированных полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) пленок разной толщины (75 и 125 мкм). Выполнены расчеты оптических констант с учетом и без учета интерференционных эффектов. Определены оптические константы термостабилизированной ПЭТФ пленки в видимой и ближней инфракрасной области спектра ($\lambda=0,4-20$ мкм).

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, оптические константы, коэффициент пропускания, коэффициент отражения.

A.G. Krynin¹, J.A. Khokhlov¹

OPTICAL PERFORMANCES THERMOSTABILISED POLYETHYLENETEREPHTALATE FILM USED FOR THE FUNCTIONAL MATERIALS OF A GLASS COVER

The optical properties of thermally stabilized polyethylene terephthalate (PETP) films of different thickness (75 and 125 microns). The calculations of the optical constants with and without interference effects. The optical constants thermostabilized PETP film in the visible and near infrared region of the spectrum ($\lambda=0,4-20$ μm).

Keywords: polyethyleneterephthalate, optical constants, transmittance, reflectivity.

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

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к материалам остекления (в том числе полимерным) со специальными оптическими покрытиями, придающими этим материалам энергосберегающие, теплозащитные и другие функциональные свойства [1–4].

При разработке функциональных полимерных материалов остекления с оптическими покрытиями необходимо знать оптические константы (показатель преломления n и главный коэффициент поглощения k) исходных полимерных материалов в рабочем диапазоне спектра [5, 6]. Рабочий диапазон таких материалов в ближней ИК области спектра постоянно расширяется. В то же время на рынке появляются новые модификации и марки полимерных материалов и пленок, предназначенных для применения в остеклении транспортных средств и строительных сооружений. В связи с этим актуальной задачей является накопление справочных данных и применение экспресс-методов определения оптических констант материалов в ближней ИК области спектра.

Полиэтилентерефталатная (ПЭТФ) пленка в последнее время все чаще используется в составе остекления транспортных средств для придания специальных оптико-физических свойств и повышения стойкости к удару. Подложка на основе ПЭТФ пленки может применяться для изготовления легкосменных электрохромных материалов остекления [7, 8], теплозащитных материалов остекления, селективных тепловых преобразователей солнечной энергии, фильтров переменной оптической плотности, электрообогреваемых элементов остекления и т. п., а также для исследования оптиче-

ских свойств тонкопленочных покрытий в видимой и инфракрасной областях спектра [9–14]. Целью этой работы было определение оптических констант термостабилизированной (при температуре 150°C) ПЭТФ пленки марки Autostat СТ в видимом и ближнем ИК диапазоне.

В работе проведены исследования оптических свойств и определены оптические константы (показатель преломления n и коэффициент поглощения k) ПЭТФ пленки марки Autostat СТ 5 (толщина 125 мкм) и Autostat СТ 3 (толщина 75 мкм) в видимой и ближней ИК области спектра ($\lambda=0,4\text{--}20$ мкм).

Оптические свойства (спектральные коэффициенты пропускания и отражения) ПЭТФ пленки в диапазоне 0,4–1,0 мкм исследовали с помощью спектрофотометра СФ 2000. На рис. 1 приведены спектральные зависимости коэффициентов пропускания ПЭТФ пленки толщиной 75 и 125 мкм в видимой области спектра.

Спектральный коэффициент отражения можно определить по формуле $R(\lambda)=1-T(\lambda)$, так как коэффициент поглощения ПЭТФ пленки в этом диапазоне близок к нулю.

Измерение спектральных зависимостей коэффициентов пропускания и отражения в ближней ИК области спектра (1,5–20 мкм) проводили с помощью ИК Фурье спектрометра ФСМ 1201 с приставкой зеркального отражения (угол падения луча 10 град). На рис. 2 приведены спектральные зависимости коэффициентов пропускания и отражения ПЭТФ пленки в диапазоне 1,5–20 мкм.

Оптические константы определяли расчетным путем по результатам измерений спектральных зависимостей коэффициентов пропускания и отражения с учетом многократного отражения от двух поверхностей образца (рис. 3).

В случае толстой подложки (отсутствие интерференционных экстремумов на графиках) коэффициенты пропускания и отражения подложки можно записать в виде суммы энергетических коэффициентов с учетом многократного отражения от двух поверхностей образца (см. рис. 3):

$$R = R_{12} + \frac{[T_{12} \exp(-\alpha \cdot d)]^2 R_{12}}{1 - [R_{12} \exp(-\alpha \cdot d)]^2}, \quad T = \frac{(T_{12})^2 \exp(-\alpha \cdot d)}{1 - [R_{12} \exp(-\alpha \cdot d)]^2}, \quad (1)$$

где $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$ – коэффициент поглощения; $R_{12} = R_{21} = r_{12} \cdot r_{12}^* = \frac{(n_1 - n)^2 + k^2}{(n_1 + n)^2 + k^2}$ – энергетический

коэффициент отражения от одной поверхности подложки; $r_{12} = \frac{n_1 - (n - ik)}{n_1 + (n - ik)} = r_{21}$ – амплитуд-

ный коэффициент отражения от одной поверхности подложки; r_{12}^* – комплексно-сопряженное к r_{12} ; $T_{12}=T_{21}=1-R_{12}$ – энергетический коэффициент пропускания одной поверхности подложки.

Индексы при коэффициентах обозначают номера сред в порядке прохождения волны, например, r_{12} – амплитудный коэффициент отражения при прохождении волны из среды 1 в среду 2.

Данное приближение можно использовать, если длина волны излучения не превышает 10 мкм (см. рис. 2).

Из формул (1) можно получить систему уравнений для определения оптических констант:

$$T = \frac{\left(1 - \frac{R}{1 + T \exp\left(-\frac{4\pi k}{\lambda} \cdot d\right)}\right)^2 \exp\left(-\frac{4\pi k}{\lambda} \cdot d\right)}{1 - \left[\frac{R}{1 + T \exp\left(-\frac{4\pi k}{\lambda} \cdot d\right)} \exp\left(-\frac{4\pi k}{\lambda} \cdot d\right)\right]^2}, \quad (2)$$

$$\frac{(1-n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2} = \frac{R}{1 + T \exp\left(-\frac{4\pi k}{\lambda} \cdot d\right)}.$$

Результаты вычисления оптических констант ПЭТФ пленки с использованием системы уравнений (2) приведены на рис. 4 и 5.

Показатели преломления, определенные спектрометрическим способом (кривые 1 и 2) и с помощью спектроэллипсометра марки «Эльф» (кривая 3), приведены на рис. 4.

Отличие результатов, полученных эллипсометрическим и спектрометрическим методами, можно объяснить тем, что погрешность измерений спектроэллипсометра «Эльф» увеличивается при низких значениях коэффициента поглощения исследуемого материала.

Учет интерференции (если длина волны излучения >10 мкм) приводит к следующим расчетным формулам:

$$R = \frac{\frac{(1-n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2} \left[e^{\frac{8\pi d}{\lambda} \cdot k} + 1 - 2 \cdot e^{\frac{4\pi d}{\lambda} \cdot k} \cdot \cos\left(\frac{4 \cdot \pi \cdot d}{\lambda} \cdot n\right) \right]}{e^{\frac{8\pi d}{\lambda} \cdot k} + \left(\frac{(1-n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2}\right)^2 - \frac{2 \cdot e^{\frac{4\pi d}{\lambda} \cdot k}}{[(1+n)^2 + k^2]^2} \cdot \left\{ \left[(1-n^2 - k^2)^2 - 4k^2 \right] \cdot \cos\left(\frac{4 \cdot \pi \cdot d}{\lambda} \cdot n\right) - 4k \cdot (1-n^2 - k^2) \cdot \sin\left(\frac{4 \cdot \pi \cdot d}{\lambda} \cdot n\right) \right\}}$$

$$T = \frac{\frac{16(n^2 + k^2)}{[(1+n)^2 + k^2]^2} \cdot e^{\frac{4\pi d}{\lambda} \cdot k}}{e^{\frac{8\pi d}{\lambda} \cdot k} + \left(\frac{(1-n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2}\right)^2 - \frac{2 \cdot e^{\frac{4\pi d}{\lambda} \cdot k}}{[(1+n)^2 + k^2]^2} \cdot \left\{ \left[(1-n^2 - k^2)^2 - 4k^2 \right] \cdot \cos\left(\frac{4 \cdot \pi \cdot d}{\lambda} \cdot n\right) - 4k \cdot (1-n^2 - k^2) \cdot \sin\left(\frac{4 \cdot \pi \cdot d}{\lambda} \cdot n\right) \right\}}$$

Применение данных формул к измеренным значениям коэффициентов пропускания и отражения дает значительный разброс значений оптических констант, что может быть связано с недостаточной точностью измерительного прибора. Однако, если провести обработку измеренных значений коэффициентов пропускания и отражения с целью сглаживания интерференционных экстремумов в диапазоне длин волн от 10 до 20 мкм, то для расчета можно воспользоваться системой уравнений (2).

На рис. 5 представлены результаты определения оптических констант ПЭТФ пленки в ближней ИК области при $\lambda=1,5-20$ мкм. В диапазонах 7,4–8,1 и 8,7–9,2 мкм не удалось определить значения главного коэффициента поглощения из-за недостаточной точности измерения коэффициента пропускания.

Эксперименты по исследованию оптических констант проводились также после проведения плазмохимической обработки (ПХО) [15] поверхности ПЭТФ пленки потоком плазмы с энергией ионов 100–600 эВ в вакуумной камере. ПХО с точностью до аппаратной погрешности измерительных приборов не влияет на оптические константы ПЭТФ пленки.

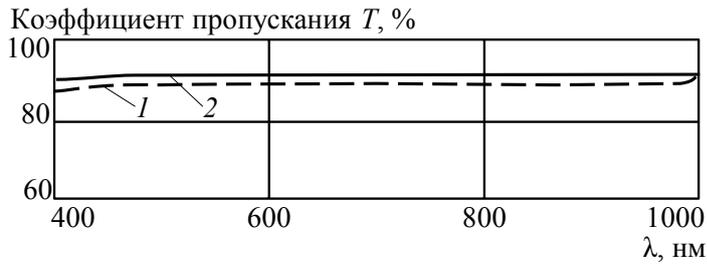


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания ПЭТФ пленки толщиной 75 (1) и 125 мкм (2) в видимой области спектра

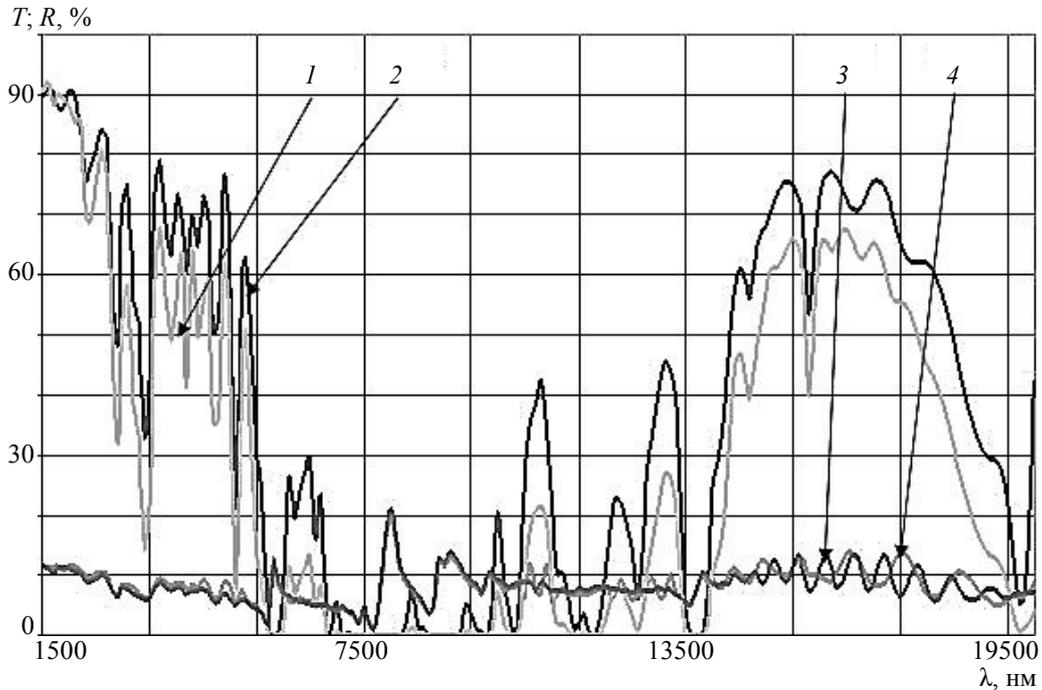


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания (T) и отражения (R) ПЭТФ пленки в ИК области спектра: 1, 2 – пропускание ПЭТФ пленки толщиной 125 и 75 мкм соответственно; 3, 4 – отражение ПЭТФ пленки толщиной 125 и 75 мкм соответственно

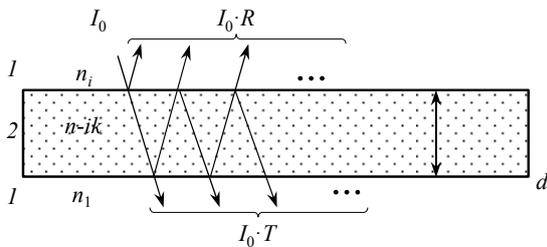


Рис. 3. Ход лучей при прохождении электромагнитной волны через поглощающую подложку с показателем преломления $n-ik$, расположенную в среде с показателем преломления n_1

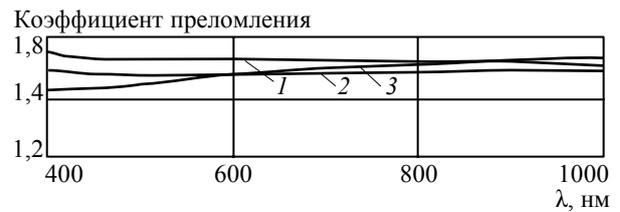


Рис. 4. Спектральные зависимости коэффициента преломления ПЭТФ пленки толщиной 125 (1, 3) и 75 мкм (2) в видимой области спектра, измеренного с помощью спектроэллипсометра «Эльф» (3) и определенного спектрометрическим способом (1, 2)

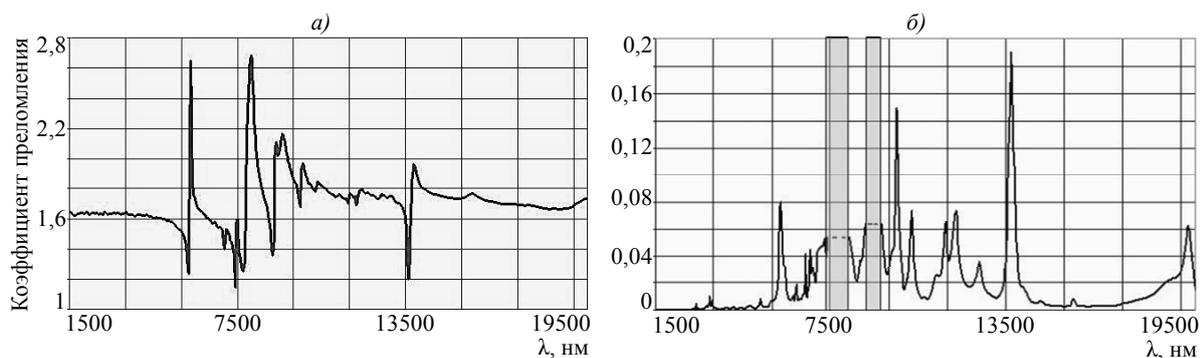


Рис. 5. Зависимость коэффициента преломления (а) и поглощения (б) ПЭТФ пленки от длины волны в ближней ИК области

На практике расчетные значения оптических констант ПЭТФ пленки марки Autostat СТ могут быть использованы для определения оптических констант тонких пленок в ИК области спектра [10, 11, 13] и при проектировании пленочных полимерных материалов с многослойными оптическими покрытиями.

Авторы выражают благодарность за помощь в написании статьи консультантам: Н.М. Березину, В.А. Богатову, П.П. Кислякову, Г.Ю. Юркову.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
2. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 231–241.
3. Работкин С.В., Соловьев А.А., Сочугов Н.С., Захаров А.Н., Оскомов К.В., Ковшаров Н.Ф. Полимерная пленка с низкоэмиссионным покрытием для снижения потерь через светопрозрачные конструкции //Изв. вузов. Сер. Физика. 2011. Т. 54. №11–12. С. 169–175.
4. Богатов В.А., Кондрашов С.В., Хохлов Ю.А. Многофункциональные оптические покрытия и материалы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 343–348.
5. Бернинг П.Х. Теория и методы расчета оптических свойств тонких пленок /Физика тонких пленок. Т. 1 /Под ред. Г. Хасса. М.: Мир. 1967. 856 с.
6. Фурман Ш.А. Тонкослойные оптические покрытия. Л.: Машиностроение. 1977. 264 с.
7. Kazuki T., Hiromi H., Yasusei Y., Masahisa O., Kazuki Y. Electrochromic switchable mirror foil with tantalum oxide thin film prepared by reactive DC magnetron sputtering in hydrogen-containing gas //Surface & Coatings Technology. 2011. V. 205. P. 3956–3960.
8. Tajima K., Yamada Y., Bao S., Okada M., Yoshimura K. //Surface & Coatings Technology. 2008. V. 202. P. 5630–5633.
9. Агнихотри О., Гупта Б. Селективные поверхности солнечных установок: Пер. с англ. М.: Мир. 1984. 280 с.
10. Хохлов Ю.А., Крынин А.Г., Богатов В.А., Кисляков П.П. Оптические константы тонких пленок оксида индия, легированного оловом, осажденных на полиэтилентерефталатную пленку методом реактивного магнетронного распыления (ближняя инфракрасная область спектра) //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 24–28.
11. 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 //Нанотехнологии и наноматериалы. 2011. №4. С. 45–54.
12. 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.
13. Lau K., Weber J., Bartzsch H., Frach P. Reactive pulse magnetron sputtered SiO_xN_y coatings on polymers //Thin Solid Films. 2009. V. 517. P. 3110–3114.
14. Kerstin Taeschner, Hagen Bartzsch, Peter Frach, Eberhard Schultheiss. Scratch resistant optical coatings on polymers by magnetron-plasma-enhanced chemical vapor deposition //Thin Solid Films. 2012. V. 520. P. 4150–4154.
15. 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.

REFERENS LIST

1. Kablov E.N. Strategicheskie napravlenija razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda [Strategical Areas of Developing Materials and Their Processing Technologies for the Period up to 2030] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 7–17.
2. Grashhenkov D.V., Chursova L.V. Strategija razvitija kompozicionnyh i funkcional'nyh materialov [Development Strategies of Composite and Functional Materials] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 231–241.
3. Rabotkin S.V., Solov'ev A.A., Sochugov N.S., Zaharov A.N., Oskomov K.V., Kovsharov N.F. Polimernaja plenka s nizkojemiSSIONnym pokrytiem dlja snizhenija poter' cherez svetoprozrachnye konstrukcii [Polymeric film with a low-emission covering for decrease in losses through translucent designs] //Izv. vuzov. Ser. Fizika. 2011. T. 54. №11–12. S. 169–175.
4. Bogatov V.A., Kondrashov S.V., Hohlov Ju.A. Mnogofunkcional'nye opticheskie pokrytija i materialy [Multifunctional optical coatings and materials] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 343–348.
5. Berning P.H. Teorija i metody rascheta opticheskikh svojstv tonkih plenok [Theory and methods of calculation of optical properties thin films/physics of thin films] /Fizika tonkih plenok. T. 1 /Pod red. G. Hassa. M.: Mir. 1967. 856 s.
6. Furman Sh.A. Tonkoslojnye opticheskie pokrytija [Thin layer optical coverings]. L.: Mashinostroenie. 1977. 264 s.
7. Kazuki T., Hiromi H., Yasusei Y., Masahisa O., Kazuki Y. Electrochromic switchable mirror foil with tantalum oxide thin film prepared by reactive DC magnetron sputtering in hydrogen-containing gas //Surface & Coatings Technology. 2011. V. 205. P. 3956–3960.
8. Tajima K., Yamada Y., Bao S., Okada M., Yoshimura K. //Surface & Coatings Technology. 2008. V. 202. R. 5630–5633.
9. Agnihotri O., Gupta B. Selektivnye poverhnosti solnechnyh ustanovok [Selective surfaces of solar installations]: Per. s angl. M.: Mir. 1984. 280 s.
10. Hohlov Ju.A., Krynin A.G., Bogatov V.A., Kisljakov P.P. Opticheskie konstanty tonkih plenok oksida indija, legirovannogo olovom, osazhdennyh na polijetilentereftalatnuju plenku metodom reaktivnogo magnetronnogo raspylenija (blizhnjaja infrakrasnaja oblast' spektra) [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)] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2013. №1. S. 24–28.
11. Bogatov V.A., Zaharov C.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 optiko-physical properties of copper nanocoatings] //Nanotehnologii i nanomaterialy. 2011. №4. S. 45–54.
12. Bogatov V.A., Kondrashov S.V., Hohlov Ju.A. Poluchenie gradientnogo pokrytija oksinitrida aljuminija metodom reaktivnogo magnetronnogo raspylenija [Application of gradient aluminum oxynitride coating by the reactive magnetron sputtering method] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2010. №3. S. 19–21.
13. Lau K., Weber J., Bartzsch H., Frach P. Reactive pulse magnetron sputtered SiOxNy coatings on polymers //Thin Solid Films. 2009. V. 517. P. 3110–3114.
14. Kerstin Taeschner, Hagen Bartzsch, Peter Frach, Eberhard Schultheiss. Scratch resistant optical coatings on polymers by magnetron-plasma-enhanced chemical vapor deposition //Thin Solid Films. 2012. V. 520. P. 4150–4154.
15. Bogatov V.A., Hohlov Ju.A., Sytyj Ju.V., Zhadova N.S. Vlijanie obrabotki v razrjade 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.