

ПРОЗРАЧНЫЕ В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА НАГРЕВАТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ СЛОЕВ $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$

© 2004 г. И. С. Гайнутдинов*, доктор техн. наук; Е. А. Несмелов*, доктор физ.-мат. наук;
Р. Д. Алнакберов*; А. В. Михайлов**, канд. техн. наук

* НПО "Государственный институт прикладной оптики", г. Казань

** ВНИЦ "Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова", Санкт-Петербург

В работе рассмотрены вопросы практического применения прозрачных в видимой области спектра токопроводящих покрытий на основе $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$, полученных методом электронно-лучевого испарения в вакууме. Определены оптимальные толщины покрытия, удовлетворяющие требованиям достаточности интегрального пропускания и поверхностного сопротивления покрытия с целью использования их в качестве прозрачных нагревательных элементов. Приведен пример конкретного исполнения.

Коды OCIS: 160.4760.

Поступила в редакцию 10.03.2004.

Прозрачные пленки оксидов некоторых металлов, такие как оксид индия (In_2O_3), оксид олова (SnO_2), оксид цинка (ZnO) и другие, довольно глубоко изучались в течение многих лет. Эти пленки благодаря высоким значениям электропроводимости в сочетании с высокой прозрачностью в видимой области спектра нашли широкое применение. Их наносят в качестве покрытий, уменьшающих статический заряд, накапливающийся на панелях измерительных приборов; на их основе создают прозрачные электрические контакты для жидкокристаллических дисплеев. Высокая отражательная способность слоев оксидов индия, олова, цинка в инфракрасной области спектра в сочетании с хорошей прозрачностью в видимой области спектра позволяет использовать такие пленки в качестве элементов конструкций высокоэффективных фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии большой площади [1]. Они могут служить нагревательными элементами, предотвращающими обледенение и запотевание оптических поверхностей в оптоэлектронных приборах, работающих при низких температурах. Покрытия из этих материалов обладают механической твердостью, химической стойкостью и хорошей адгезией к большинству типов подложек. Однако, как известно, покрытия, полученные методом электронно-лучевого вакуумного испарения чистых оксидов, обладают нестабильностью параметров, из-за того что при термическом испарении происходит разложение исходного оксида. Вследствие этого получаемые конденсаты дефектны не только по кислороду, поскольку электропроводность сильно зависит от степени общей дефектности и может различаться на несколько порядков величины. Особенно это касается оксидов p -металлов (в частности, индия и олова), для которых характерны относительно малые значения энергий связей металл-кислород, а также повышенная летучесть с низкой степенью окисления по

сравнению со стехиометрическими соединениями. Для предотвращения этого процесса используют стабилизацию валентного состояния металлов за счет донорно-акцепторного взаимодействия в сложных оксидах. Благодаря такому подходу были получены высококачественные и стабильные покрытия из сплавов оксидов индия и олова [2]. При исследованиях поведения удельного сопротивления, концентрации и подвижности свободных носителей в сплавных соединениях было установлено, что оптимальные результаты достигаются при 5–10% содержания легирующего оксида олова [3]. При этом удельное сопротивление уменьшается более чем на порядок, а прозрачность в видимой области практически остается без изменения. Более того, использование сплавов привело к стабилизации свойств пленки, т. е. меньшей чувствительности к изменениям условий получения. Таким образом, задача заключается в получении достаточно прозрачных покрытий с минимальным удельным сопротивлением. Необходимо отметить, что поглощение и остаточное отражение, являясь функциями длины волны, могут вызвать окрашенность света, проходящего через покрытие. Наличие цветности пленки может затруднить распознавание информации, проходящей через покрытие. Поэтому на пленку накладывается еще и требование минимальности искажения цветопередачи объектов.

Для удобства сравнения характеристик различных прозрачных электропроводящих пленок в работе [4] был предложен критерий качества, в котором фигурируют прозрачность в видимой области спектра и поверхностное сопротивление:

$$\Phi_{\text{ТС}} = T_{\text{инт}}^{10} / R_s \quad (1)$$

Здесь $T_{\text{инт}}$ – интегральный коэффициент пропускания в видимой области, R_s – поверхностное сопротивление ($\text{Ом}/\square$).

Известно, что с ростом толщины прозрачность слабопоглощающих пленок экспоненциально уменьшается ($T \sim \exp(-\alpha d)$), а величина R_s^{-1} увеличивается [4]. Поэтому этот функционал, связывая оптические и электрические параметры токопроводящих пленок, позволяет найти компромиссное решение достаточности как коэффициента пропускания, так и поверхностного сопротивления и из условия максимальной Φ_{TC} определить оптимальные значения толщин.

В данной работе рассмотрены вопросы практического применения электропроводящих пленок на основе оксида индия, легированного оловом, получившего сокращенное название ITO-покрытие (Indium tin oxide) [5], в качестве прозрачных нагревательных экранов (элементов) для жидкокристаллических дисплеев и оконных стекол.

Тонкие пленки ITO были получены методом вакуумного электронно-лучевого испарения материала с составом $\text{In}_2\text{O}_3(90\%)\text{-SnO}_2(10\%)$ в атмосфере частично ионизированного кислорода. Осаждение пленок проводилось на подогретые до $T_n = 320^\circ\text{C}$ подложки из оконного стекла марки М1 и стекла К-8 при давлении остаточных газов $(4-6) \times 10^{-4}$ мбар и средней скорости конденсации 18–21 Å/мин. Для исследования зависимости прозрачности и поверхностного сопротивления от толщины пленки (методом поочередного экранирования поверхности конденсации подложки при достижении заданного значения толщины слоя) специально были получены слои с дискретными значениями толщины за один технологический цикл. Процесс роста пленки контролировался предварительно отградуированным кварцевым измерителем толщины типа Inficon XTS. Интегральный коэффициент пропускания $T_{\text{инт}}$ в видимой области спектра предварительно определялся в процессе нанесения фотометрической системой контроля типа OMS-2000 с селеновым фотоэлементом, учитывающим чувствительность человеческого глаза. При этом монохроматор был удален из оптической системы контроля. Далее слои с дискретными значениями толщины записывались на спектрофотометре в диапазоне длин волн 0,4–2,5 мкм. Измерение удельного поверхностного сопротивления проводилось прибором ИУС-3 четырехзондовым методом.

При оптической толщине рассматриваемых пленок, соизмеримой с длиной волны, в их спектрах пропускания в области прозрачности наблюдаются ярко выраженные интерференционные полосы. Поэтому проведение оценки оптической прозрачности покрытия по спектральным характеристикам пропускания $T(\lambda)$ неудобно. В этом случае целесообразно ввести интегральные значения пропускания. Тогда оценка прозрачности может быть представлена в интегральном виде [6]:

$$T_{\text{инт}} = \frac{\int_{0,38}^{0,76} T(\lambda)\Psi(\lambda)d\lambda}{\int_{0,38}^{0,76} \Psi(\lambda)d\lambda}, \quad (2)$$

где $\Psi(\lambda)$ – спектральная чувствительность человеческого глаза, а интервал интегрирования распространяется на всю область чувствительности. Такое представление позволяет объективно оценить прозрачность обогревательных элементов. Эту величину можно получить либо вычислением по спектральным характеристикам пропускания, либо измерением с использованием адаптированного селенового приемника. Нами были использованы оба способа. Полученные результаты измерения интегрального пропускания $T_{\text{инт}}$, поверхностного сопротивления R_s и вычисленные по формуле (1) значения функции качества Φ_{TC} в зависимости от толщины пленки d приведены на рис. 1.

Как видно из рисунка (кривая 1), из-за интерференционных эффектов коэффициент интегрального пропускания является осциллирующей функцией толщины пленки d с тенденцией к затуханию осцилляций и уменьшению среднего значения по мере роста толщины. Такая картина характерна для слабопоглощающих диэлектрических пленок [7]. Зависимость поверхностного сопротивления R_s от толщины демонстрируется кривой 2. Из рисунка видно, что при малых значениях толщины (до $d \approx 300$ нм) происходит резкий спад сопротивления и при дальнейшем увеличении d значение R_s постепенно доходит до уровня 2,8 Ом/□ (при $d > 700$ нм). Известно, что $R_s = (nq\mu d)^{-1}$, где n , q , μ – концентрация, заряд и подвижность электронов проводимости соответственно, d – толщина пленки, и по значению R_s легко вычисляется значение удельного сопротивления

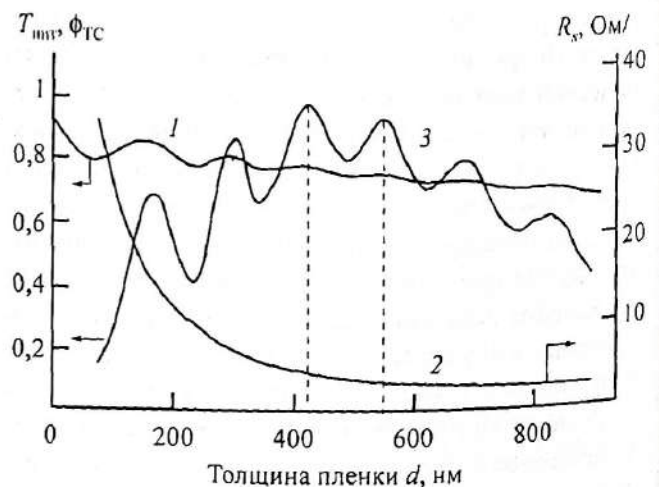


Рис. 1. Оптические характеристики пленки: 1 – интегральное пропускание $T_{\text{инт}}$, 2 – поверхностное сопротивление R_s , 3 – нормированная функция качества Φ_{TC} .

материала пленки. Очевидно, что для однородной пленки удельное сопротивление должно быть величиной постоянной. В эксперименте наблюдается более крутой спад зависимости $R_s(d)$ в области малой толщины пленки по сравнению с зависимостью типа d^{-1} . Это свидетельствует о том, что с ростом толщины пленки происходит изменение значительной концентрации n и (или) подвижности электронов проводимости μ , т. е. либо пленка оказывается неоднородной, либо указанное определение поверхностного сопротивления неполно. В [8] было указано, что при достаточно большой толщине пленки эта зависимость несправедлива, но в то же время анализ процесса измерения поверхностного сопротивления [9] показывает, что поправки к этой зависимости невелики. Естественно, что неоднородность пленки при этом не исключается полностью, но ее влияние оказывается не столь существенным. Попытка исследования неоднородности пленок $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ оптическим методом была предпринята в [10]. В этой работе рассматривалась модель с линейным изменением показателя преломления материала пленки с толщиной и при анализе получено слишком малое значение показателя преломления для наружной части слоя. По всей вероятности, описанная модель не учитывала все реальные характеристики. В модели предполагалось наличие идеально плоских границ, что для реальных покрытий маловероятно. Возможность разбиения слоя на серию квазиоднородных слоев при использовании модели остается только предположением, так как при этом слой должен быть бесструктурным, что, конечно же, неверно. Бесструктурная пленка твердого раствора окислов вряд ли может быть проводящей.

Учет шероховатости поверхностей слоя и подложки возможен как для оптических моделей [11], так и для электрических измерений [12]. Увеличение шероховатости поверхностей ведет к росту удельного сопротивления пленки.

Концентрация носителей, входящая в формулу для определения поверхностного сопротивления, по нашим данным, существенно не изменяется с толщиной пленки, так как (при условии учета интерференционных эффектов) спектральное положение плазменного минимума отражения λ_p сохраняется практически неизменным с ростом ее толщины, о чем свидетельствует рис. 2. Плазменный минимум определяется соотношением [13]:

$$\lambda_p^2 = \frac{\pi m^*}{q^2 n}, \quad (3)$$

где m^* – эффективная масса носителя, n – концентрация. Из приведенного рисунка следует, что положение плазменного минимума незначительно сме-

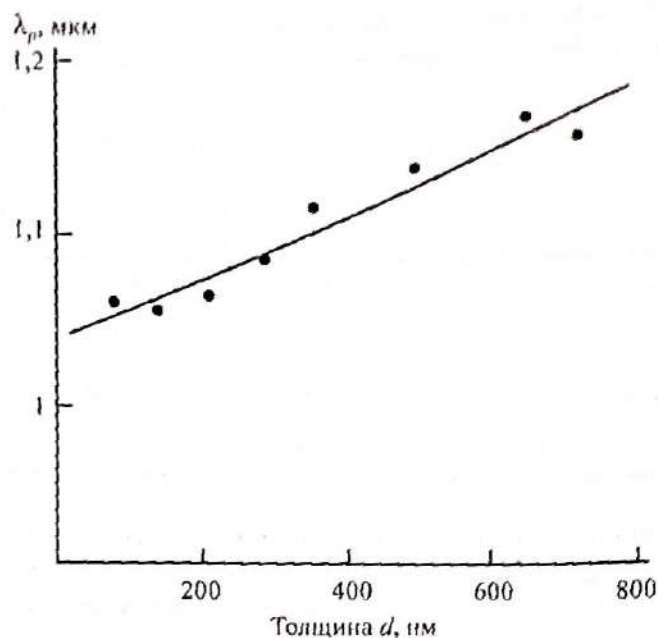


Рис. 2. Положение плазменного минимума в зависимости от толщины слоя. Точками показаны значения, полученные из спектров отражения пленок.

щается с ростом толщины слоя в длинноволновую область, т. е. концентрация немного уменьшается с увеличением толщины, но это изменение концентрации незначительно и им можно пренебречь. Аналогичные результаты были получены при исследовании проводящих пленок двуокиси олова [14], обладающих сходными свойствами.

Наиболее вероятной причиной возможной неоднородности пленки является изменение подвижности с толщиной, которое объясняется изменением структуры и, в частности, изменением размера зерна [15]. По мере роста толщины пленки происходит укрупнение зерна, а подвижность растет с толщиной. Увеличение подвижности с увеличением толщины пленки проявляется в росте коэффициента отражения в инфракрасной области спектра [14, 16].

Анализ функции качества (кривая 3 на рис. 1) показал, что оптимальные значения толщины, обеспечивающие компромиссное решение достаточности электрических и оптических параметров, находятся в окрестности точек $d_1 = 420$ нм и $d_2 = 540$ нм. Существование двух точек, отвечающих условию оптимальности, объясняется исключительно интерференционными эффектами в системе подложка–пленка, т. е. оптимальная толщина слоя соответствует шестому или восьмому экстремуму прозрачности на длине волны максимальной чувствительности человеческого глаза (550 нм). Если интегральную прозрачность представить в виде среднегеометрической величины максимумов и минимумов, как это было представлено в работе [8], то график функции качества будет иметь “гладкую” форму с ярко выраженным максимумом при значении $d \approx 460$ нм. Это значение тол-

Источник излучения	Координаты цветности источника		Координаты цветности системы источник-пленка			
			$d = 430 \text{ нм}$		$d = 560 \text{ нм}$	
	x	y	x	y	x	y
A	0,447	0,407	0,448	0,416	0,45	0,414
B	0,348	0,352	0,352	0,363	0,353	0,362
C	0,310	0,316	0,314	0,328	0,315	0,327
D ₆₅	0,313	0,329	0,317	0,343	0,318	0,341

щины соответствует минимуму в интерференционной картине прозрачности и поэтому исключается.

Таким образом, для получения качественных прозрачных токопроводящих пленок на основе оксида индия, легированного оловом, электронно-лучевым методом испарения толщина пленки должна быть 420 или 540 нм. При этих значениях d поверхностное сопротивление пленок приблизительно равно 4,8 и 3,9 Ом/□ соответственно.

Результаты расчетов координат цветности x , y оптимальных по толщине пленок, проведенных по колориметрической методике определения цвета МКО по значениям спектральных коэффициентов пропускания для каждого стандартного источника белого излучения А, В, С и D₆₅ [6], представлены в таблице. Расчеты проводились с шагом по спектру 10 нм.

Из таблицы следует, что полученные нами токопроводящие покрытия практически не искажают координат цветности стандартных источников. Анализ показал, что незначительные искажения координат цветности связаны исключительно с поглощением в коротковолновой части видимой области спектра. Поэтому пластины с покрытием могут быть успешно использованы в качестве обогреваемых защитных окон для оптоэлектронных приборов, работающих в видимой области спектра при низких температурах, например, для жидкокристаллических мониторов и индикаторов приборов.

Для выяснения возможности использования их в качестве обогревательных элементов нами был проведен следующий теплотехнический эксперимент. На подложку с размерами 200×200×3 мм электронно-лучевым методом было нанесено токопроводящее покрытие оксида индия, легированного оловом, толщиной 410 нм. На два противоположных края покрытия в качестве электрических контактов были нанесены полоски со структурой Cr-Cu-Ni шириной 5 мм. Подавая постоянное электрическое напряжение разной величины, получили семейство кривых зависимости темпера-

туры подложки от продолжительности воздействия тока (эксперименты проводились при комнатной температуре). Температура измерялась термопарой, приклеенной к центру подложки. Результаты представлены на рис. 3.

Из графика видно, что тепловое равновесие с окружающей средой для всех режимов воздействия электрического тока устанавливается через 15–17 мин с момента начала нагрева. Дальнейшее продолжение процесса не приводит к изменению температуры пластины. Практически идеальный тепловой контакт по всей покрытой поверхности подложки с токопроводящей пленкой обеспечивает высокий коэффициент полезного действия пленки как нагревательного элемента и равномерный нагрев подложки с минимальными потерями.

Этот эффект можно использовать и для обогрева помещений. Основным источником охлаждения помещения в зимнее время являются окна [17]. Если на оконные стекла нанести токопроводящую пленку, окно при подаче энергии автоматически превращается в источник тепла и вместо охлаждения поме-

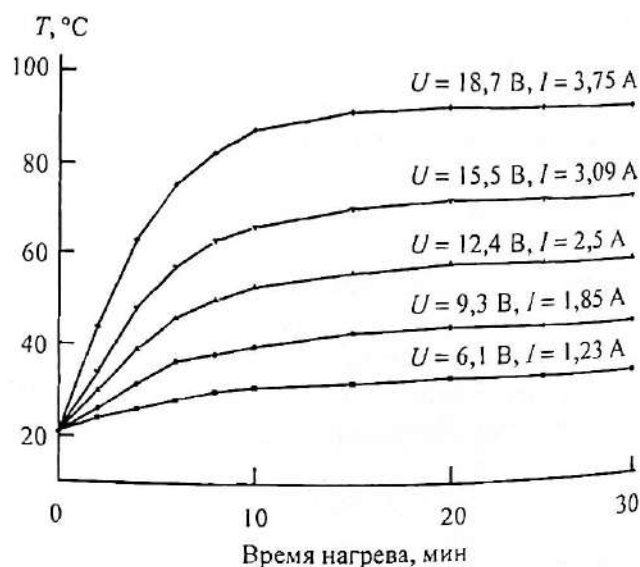


Рис. 3. Кинетика нагрева подложки при различных значениях приложенного напряжения.

щения происходит его обогрев. Следует дополнительно заметить, что токопроводящее покрытие на оконных стеклах за счет высокого коэффициента отражения излучения в инфракрасной области спектра будет выполнять дополнительные функции теплоизоляции помещения, что не менее важно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы. М.: Мир, 1986. 440 с.
2. Zhi Chen, Kaiyu Yang, Hanqiu Wang. Preparation of indium tin oxide films by vacuum evaporation // *Thin Solid Films*. 1988. V. 162. P. 305–313.
3. Kanazawa J., Harano H., Matsumoto K. Effect of chemical state of doped Sn on the electrical properties of sputtered ITO films // *Vacuum*. 1990. V. 41. P. 1463–1465.
4. Haacke G. New figure of merit for transparent conductors // *J. Appl. Phys.* 1976. V. 47. № 9. P. 4086–4089.
5. El Akkad F., Punnoose A., Prabu G. Properties of ITO films by rf magnetron sputtering // *Appl. Phys. A*. 2000. V. 71. P. 157–160.
6. Смирнов Н.Н., Михайлов А.В., Муранова Г.А., Калугин Ф.И. Расчет и корректировка цветности многолинзовых оптических трубок для эндоскопов // *Оптический журнал*. 2003. Т. 70. № 10. С. 54–61.
7. Розенберг Г.В. Оптика тонкослойных покрытий. М.: Физматгиз, 1958. 570 с.
8. Бондарь Е.А., Горшин С.А., Петрович И.В., Шадрин Л.П. Метод определения удельной статической проводимости полупроводниковых прозрачных тепловых зеркал // *Опт. и спектр*. 2000. Т. 89. № 6. С. 969–973.
9. Павлов Л.П. Методы определения основных параметров полупроводниковых материалов. М.: Высшая школа, 1975. 206 с.
10. Толмачев В.А., Онохов А.П., Васильев П.Я. Исследование оптического профиля покрытий на основе $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ методом эллипсометрии // *Оптический журнал*. 1998. Т. 65. № 2. С. 28–30.
11. Lazzari R., Simonsen J. GranFilm: a software for calculating thin-layer dielectric properties and Fresnel coefficients // *Thin Solid Films*. 2002. V. 419. P. 124–136.
12. Харитонов Е.В. Диэлектрические материалы с неоднородной структурой. М.: Радио и связь, 1983. 128 с.
13. Кухарский А.А. Плазменные возбуждения в полупроводниках // Сб. Оптические исследования полупроводников. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1980. С. 3–6.
14. Скорняков Г.П., Суркова Т.П., Соколов В.И., Мартынова С.И., Чукина Т.П. Оптические и электрические свойства легированных пленок двуокиси олова // Сб. Оптические исследования полупроводников. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1980. С. 90–93.
15. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2001. 222 с.
16. Гайнутдинов И.С., Несмелов Е.А., Алиакберов Р.Д. Функция качества для определения оптимальных параметров широкополосных спектроредителей // *Оптический журнал*. 2003. Т. 70. № 5. С. 83–86.
17. Маркус Т.А., Моррис Э.Н. Здания, климат и энергия. Л.: Гидрометеониздат, 1985. 543 с.