

Оптические свойства композитных пленок ИТО—эпоксидная смола

© Д.С. Ильющенков, А.С. Павлюченко, Л.К. Марков, И.П. Смирнова, А.В. Нащекин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dmitry@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию

В окончательной редакции

Принята к публикации

Исследованы оптические характеристики прозрачных и электропроводящих композитных покрытий, состоящих из наноструктурированных просветляющих пленок оксида индия и олова, полученных методом магнетронного распыления на горячую подложку, и эпоксидной смолы. Рассматривается процесс заполнения эпоксидной смолой пустот в структуре пленки, а также характер влияния степени заполнения на оптические характеристики покрытия. Показано, что на начальной стадии заполнения просветляющий эффект покрытия усиливается по сравнению с исходной пленкой, в то время как при полном заполнении спектры отражения и пропускания образцов демонстрируют интерференционный характер взаимодействия покрытия со светом. Результаты эксперимента хорошо согласуются с данными компьютерного моделирования покрытий с параметрами, полученными из снимков растровой электронной микроскопии. Разработанная модель может быть использована в дальнейшем при изготовлении многокомпонентных наноструктурированных покрытий с заданными свойствами.

Ключевые слова: оксид индия и олова, ИТО, наноструктурированная пленка, прозрачные проводящие оксиды, нанонити, численное моделирование.

DOI: 10.61011/FTP.2026.01.62901.8933

1. Введение

В последнее время наноструктурированные пленки прозрачных проводящих оксидов рассматриваются в качестве функциональных покрытий для изготовления различных оптоэлектронных приборов. Такие пленки могут образовывать просветляющие, рассеивающие, отражающие поверхности в зависимости от способа и условий нанесения, а также комбинации окружающих слоев [1–3]. Наноструктурированные слои оксида индия и олова (ИТО), нанесенные на поверхности светодиодных кристаллов, дисплеев, защитных стекол, обеспечивают антибликовые свойства, повышают эффективность вывода света [4–6]. Нанометровые размеры неоднородностей в структуре этих пленок распределяются таким образом, что в пленке формируется среда с эффективным показателем преломления, монотонно убывающим в направлении, перпендикулярном подложке. Такие пленки могут быть получены методами вакуумного осаждения (электронно-лучевым испарением или магнетронным распылением) на нагретые до высоких температур подложки [7–9]. Считается, что формирование нитевидных нанокристаллов ИТО в структуре таких пленок происходит в результате автокаталитического процесса по механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК) [10]. Характерные размеры нитей составляют обычно десятки нанометров в диаметре и могут достигать микронных значений в длину. При таких параметрах получаемая пленка приобретает большую удельную поверхность, в десятки раз превосходящую значение удельной поверхности плотной пленки [11]. Значительное увеличение удельной поверх-

ности пленки способствует ее применению в качестве рабочего элемента газовых сенсоров [12,13], но может иметь негативное влияние на оптические свойства пленок при воздействии на них факторов окружающей среды. Для повышения устойчивости наноструктурированных пленок к внешним воздействиям ранее был предложен способ формирования тонкого защитного покрытия Al_2O_3 методом атомно-слоевого осаждения (АСО) [14]. Защита пленки обеспечивает механическое усиление отдельных нанокристаллов пленки, а также изолирует поверхность ИТО от агрессивных химических соединений. При этом профиль эффективного показателя преломления в пленке в силу малой толщины защитного слоя диэлектрика практически не изменяется. Нанесение более толстых слоев Al_2O_3 этим же методом приводит к формированию куполообразных структур на поверхности пленки, способствующих увеличению вывода света из материалов с высоким показателем преломления. В работе [6] наблюдалось более чем полторакратное увеличение яркости электролюминесцентного дисплея при использовании такого покрытия вместо традиционно используемых плоских слоев. Однако формирование покрытий методами атомно-слоевого осаждения требует введения в процесс производства дополнительной дорогостоящей технологической операции. Альтернативным способом формирования защитного покрытия является нанесение жидкой эпоксидной смолы с последующим отверждением. Таким способом наносятся, например, защитные пленки и формируются линзы при массовом производстве свето- и фотодиодов. При этом следует учитывать, что морфология и

оптические свойства получаемого покрытия будут зависеть от степени заполнения и смачиваемости пленки ИТО эпоксидной смолой. Известно, что смачиваемость поверхности материалов сильно зависит от степени развитости его поверхности [15,16]. В работе [17] было показано, что пленки, полученные магнетронным распылением мишеней ИТО на горячую подложку, обладают выраженными гидрофильными свойствами. Смачиваемость поверхности таких пленок другими жидкостями в рамках вышеупомянутой работы не исследовалась. Смолой материала пленки, а также влияние степени заполнения на оптические характеристики получаемого композитного покрытия. Также разработана компьютерная модель на основе метода конечных разностей во временной области (FDTD), широко применяемого в исследованиях нанофотоники [18,19]. Модель позволяет описать оптические свойства такого покрытия и провести оптимизацию толщин слоев и размеров наноконусов.

2. Методика эксперимента

Наноструктурированные пленки ИТО наносились методом магнетронного распыления из мишени $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (90/10 мас.%) на нагретую до 550°C подложку. Детальное описание процедуры формирования пленок приведено в работе [6]. Толщина пленок составляет ~ 1300 нм, при этом масса материала в пленке эквивалентна плотной пленке толщиной 150 нм, что вызвано существенным уменьшением плотности наноструктурированного материала при нанесении ИТО на нагретую подложку. На изготовленные образцы пленок из пипетки наносилась жидкая ювелирная эпоксидная смола EpoximaxX Epoxy Crystal PLUS, формирующая при растекании покрытие переменной толщины. Таким образом были получены образцы композитных пленок ИТО—эпоксидная смола с различными толщинами заполняющего материала, что позволило исследовать оптические свойства композитных пленок на различных стадиях заполнения наноструктурированного материала ИТО эпоксидной смолой. После затвердевания эпоксидной смолы были измерены спектры пропускания и отражения, получены изображения сколов изготовленных пленок при помощи растрового электронного микроскопа JEOL JSM-7001F. Спектры пропускания и отражения полученных образцов измерялись с использованием спектрорадиометра Optronic Laboratories OL 770.

Численное моделирование выполнялось методом конечных разностей с помощью пакета программ Comsol Multiphysics® с использованием расчетного интерфейса Electromagnetic Waves (Frequency Domain), с выбором квадратичной функции формы при помощи нелинейного метода Ньютона и прямого решателя PARDISO.

3. Результаты эксперимента и обсуждение

На рис. 1 приведены РЭМ-изображения пленки с разными степенями заполнения ее эпоксидной смолой. Согласно полученным изображениям, смола заполняет пленку равномерно, без образования пустот. В то же время она не обволакивает все ее нанокристаллы тонким слоем, как это происходит при формировании защитного слоя атомно-слоевым осаждением, а постепенно заполняет ее снизу вверх, пока не закроет всю пленку. Морфология полностью заполненной смолой пленки так же отличается от морфологии пленки с нанесенным на нее толстым слоем оксида алюминия, полученного методом АСО. В последнем случае, как обсуждалось выше, наблюдаются куполообразные структуры близкого к микронному размеру.

Полученные в эксперименте спектры пропускания образцов с разной степенью заполнения пленки смолой приведены на рис. 2. Сравнивая данные рис. 2, *a* (для исходной пленки) с данными рис. 2, *b* (для пленки с промежуточным заполнением эпоксидной смолой), можно заключить, что первоначально при нанесении малого количества эпоксидной смолы наблюдается просветляющий эффект, связанный, наиболее вероятно, со сглаживанием профиля эффективного показателя преломления исходной пленки. Дело в том, что исследуемые структурированные пленки ИТО состоят из плотного подслоя, обеспечивающего латеральную проводимость, из которого вытягиваются нитевидные кристаллы (рис. 1). В месте перехода от подслоя к слою, состоящему из нанокристаллов, должно наблюдаться резкое падение эффективного показателя преломления. Следовательно, заполнение этого перехода слоем эпоксидной смолы с показателем преломления, меньшим, чем у подслоя, сглаживает скачок показателя преломления в пленке, что снижает отражение проходящего света. В дальнейшем, по мере заполнения пустот в пленке смолой, позитивный эффект от сглаживания профиля показателя преломления нейтрализуется, и при полной заливке пленки смолой (рис. 2, *c*) наблюдаются интерференционные экстремумы на спектре пропускания образца, что объясняется появлением достаточно значимого отражения на внешней границе покрытия.

Моделирование исследуемых образцов проводилось следующим образом. Геометрия структуры, использованная при моделировании, показана на рис. 3. В рамках данной модели композитное покрытие представляется в виде двумерных слоев, соответствующих различным слоям покрытия: подложка, плотный подслой ИТО и эпоксидная смола. Наноструктурированное покрытие представлено в виде набора треугольных пиков, размеры которых и расстояние между которыми заданы случайным распределением. Данные по оптическим параметрам ИТО взяты из работы [20], параметры стекла Schott N-BK7 — из базы Comsol Multiphysics на основании спецификации производителя (SCHOTT Zemax catalog).

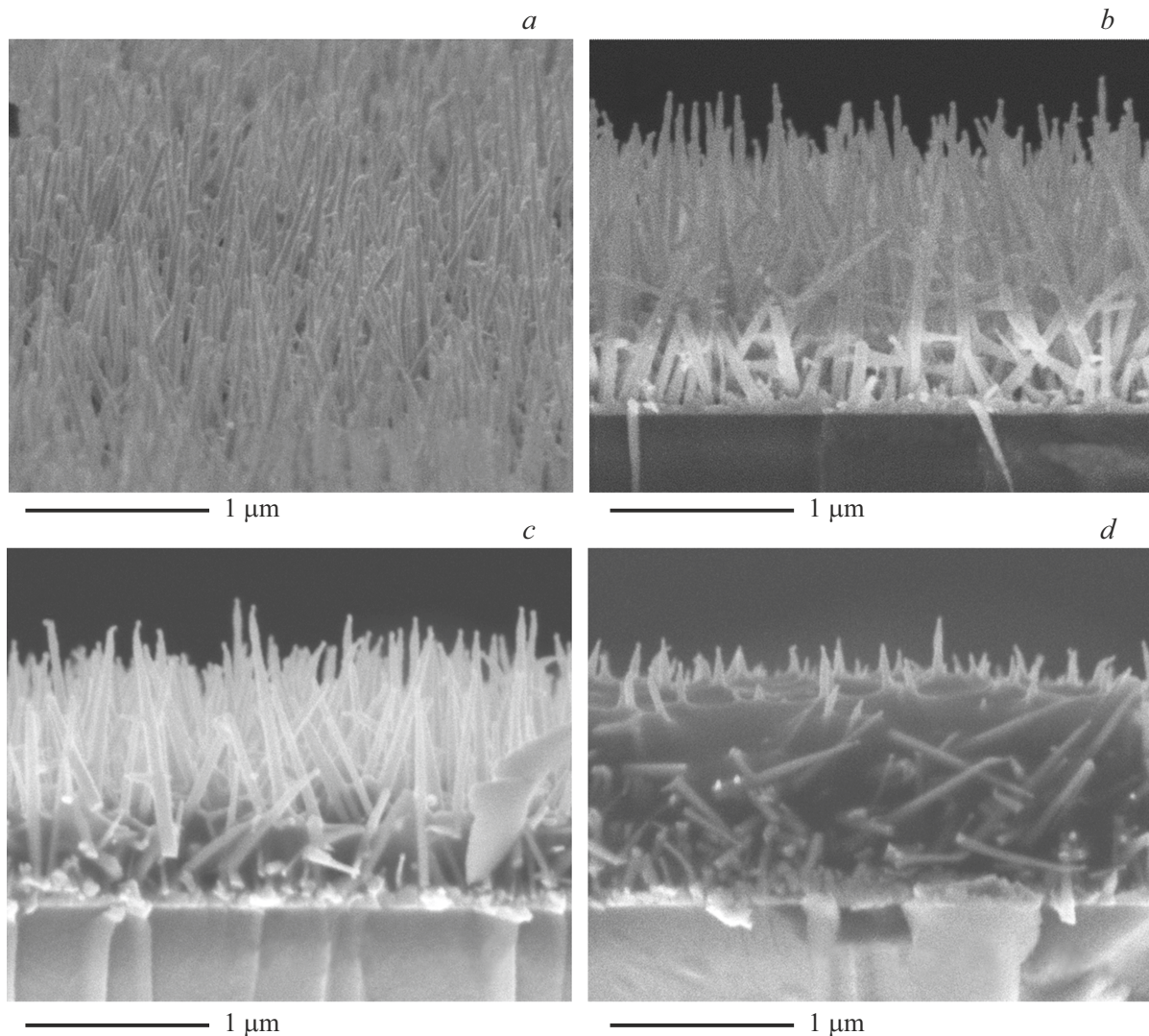


Рис. 1. РЭМ-изображения пленок на основе ИТО. Вид исходной пленки ИТО сверху под углом 10° (*a*), сколы с разными степенями заполнения пленки эпоксидной смолой: без смолы (*b*), промежуточное заполнение (*c*), полностью заполненная (*d*).

При построении модели мы руководствовались подходом, подробно изложенным в работе [21]. В расчетах использовалась плоская волна, распространяющаяся вдоль оси Z , имитирующая нормальное падение света. Для регистрации спектральных данных пропускания и отражения, соответственно, в подложку и над источником плоской волны были помещены два частотно-зависимых монитора. На границах в направлении оси Z применялись идеально согласованные слои (PML), поглощающие как распространяющиеся, так и затухающие волны с минимальными отражениями от границ расчетной области. В направлении оси X использовались периодические граничные условия Флоке (которые устанавливают фазовый сдвиг электромагнитной волны на противоположных границах расчетной области), что позволило снизить требования к памяти и ограничить размер расчетной области величиной 2000–2500 нм. При этом, для того чтобы избежать появления на

спектрах пропускания/отражения особенностей, связанных с конкретной реализацией расположения и высот пиков, выполнялось усреднение результатов по набору из 64 различных случайных реализаций. Максимальный размер элемента сетки был ограничен $1/8$ от наименьшей длины волны выбранного диапазона длин волн, поделенный на коэффициент преломления в соответствующей области.

В соответствии с данными растровой электронной микроскопии толщина плотного подслоя пленки ИТО в модели составила 50 нм, высота нанонитей варьировалась по случайному равномерному распределению в диапазоне 200–1300 нм, а диаметр основания — в диапазоне 10–50 нм.

Расчетный спектр пропускания образца без эпоксидной смолы приводится на рис. 2, *a*. В дальнейшем в полученную и верифицированную модель добавлялся слой эпоксидной смолы. Графическое представление

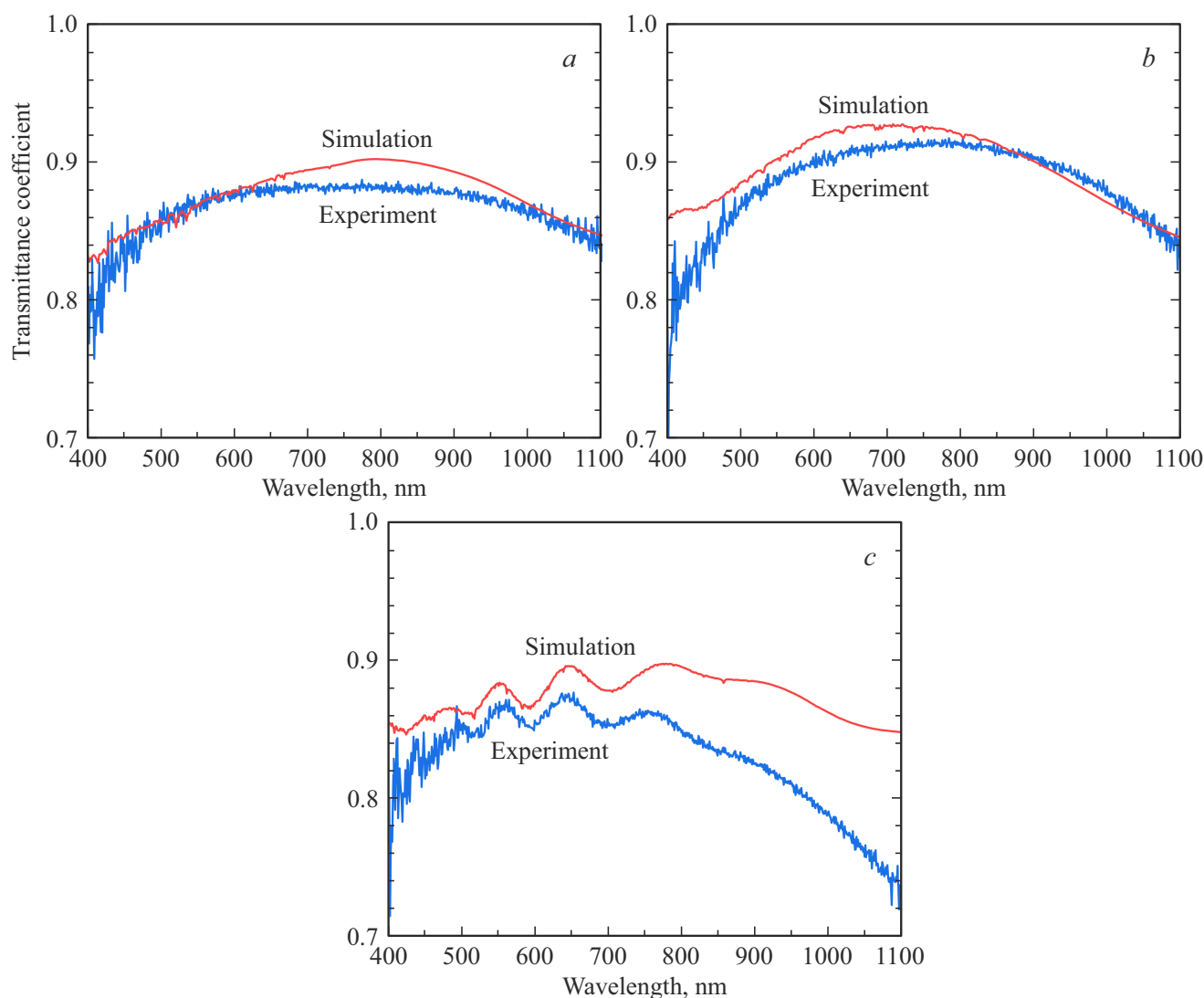


Рис. 2. Экспериментально полученные и расчетные спектры пропускания пленок на основе ИТО с разными степенями заполнения ее эпоксидной смолой: без смолы (*a*), промежуточное заполнение (*b*), полностью заполненная (*c*).

использованной модели изображено на рис. 3, *a*. Полученное в результате моделирования распределение напряженности электрического поля в пленке, полностью заполненной эпоксидной смолой, представлено на рис. 3, *b*.

Поскольку в условиях нашего эксперимента наблюдался градиент толщины слоя эпоксидной смолы, расчеты для образцов с эпоксидной смолой проводились с целью определения модельной толщины слоя эпоксидной смолы, при которой достигается наилучшее соответствие между экспериментальными и расчетными результатами. Так, наилучшее соответствие для образца с малым количеством эпоксидной смолы (рис. 2, *b*) было достигнуто в процессе оптимизации по параметрам при усреднении по толщине эпоксидного слоя в диапазоне 75–175 нм, а для образца с полным заполнением эпоксидной смолой (рис. 2, *c*) — в диапазоне 900–1200 нм.

На рис. 4 приведены расчетные профили эффективного показателя преломления покрытий, полученные по результатам моделирования пленок на основе ИТО со спектрами, изображенными на рис. 2. Несмотря на то что постепенное заполнение эпоксидной смолой приводит к снижению просветляющих свойств наноструктурированных пленок ИТО, нанонити этого материала, обладая более высоким показателем преломления, чем эпоксидная смола, обеспечивают градиент показателя преломления даже при полном заполнении покрытия смолой. При этом покрытию обеспечивается дополнительная механическая прочность и химическая защита.

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе исследован характер заполнения эпоксидной смолой наноструктуриро-

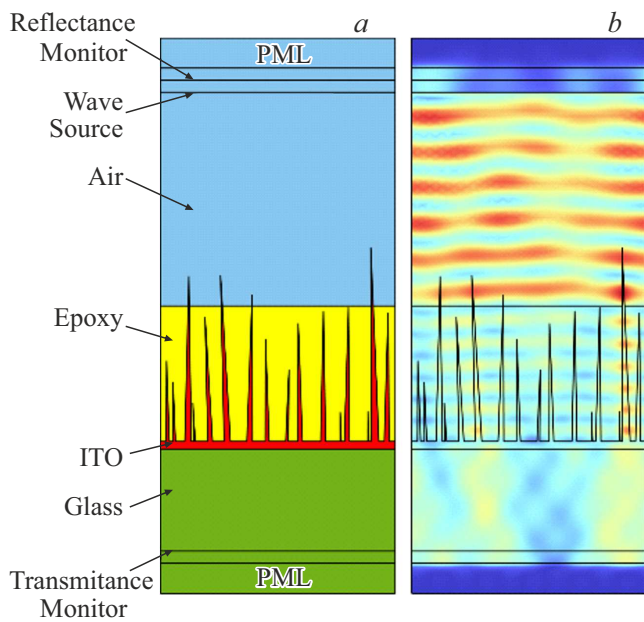


Рис. 3. Схема геометрии расчетной области с указанием слоев, соответствующих подложке, подслою и нанонитям ИТО, эпоксидной смоле и воздуху (а), и пример распределения напряженности электрического поля, возникающего в данной геометрической конфигурации при длине падающей волны 470 нм (b).

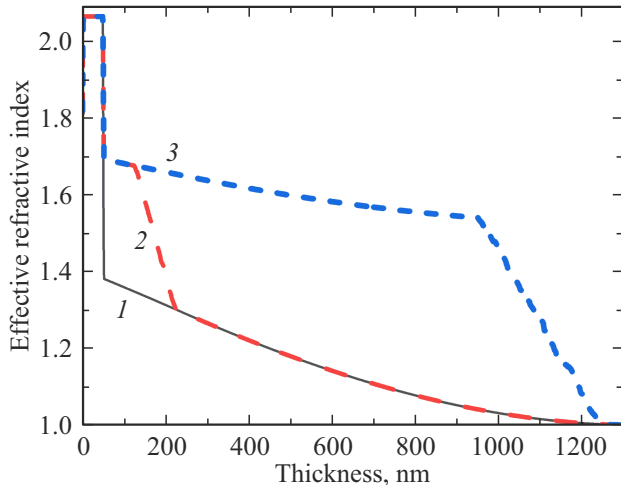


Рис. 4. Зависимость эффективного показателя преломления от высоты, полученная в модели для длины волны 470 нм для пленок на основе ИТО с разными степенями заполнения ее эпоксидной смолой: без смолы (1), промежуточное заполнение (2), полностью заполненная (3).

ванных пленок ИТО, измерены и смоделированы спектры пропускания и отражения полученных образцов с разной степенью заполнения. Стоит отметить, что морфология получаемого покрытия отличается от морфологии покрытия ИТО– Al_2O_3 как на начальной, так и завершающих стадиях заполнения пленок защитным материалом.

Эпоксидная смола сначала способствует дополнительному просветлению пленки, но при дальнейшем заполнении прохождение света снижается за счет изменения профиля эффективного показателя преломления в покрытии. Тем не менее полученные расчетные профили эффективного показателя преломления обнаруживают градиент показателя преломления даже в полностью заполненном покрытии, что должно обеспечивать таким покрытиям преимущество в выводе света по сравнению с плоскими пленками ИТО–эпоксидная смола. Одновременно таким покрытиям придается дополнительная механическая прочность и химическая защита.

Основные принципы моделирования, разработанные и верифицированные в рамках данной статьи, дают возможность модельного прогнозирования свойств сложных, наноструктурированных многокомпонентных сред с целью изготовления покрытий с заданными оптическими свойствами.

Благодарности

РЭМ-исследования выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе), измерения оптических характеристик изготовленных образцов выполнены в ЦКП „Элементная база радиофоники и наноэлектроники: технология, диагностика, метрология“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T. Chaikereee, N. Mungkung, N. Kasayapanand, H. Nakajima, T. Lertvanithphol, K. Tantiwanichapan, A. Sathukarn, M. Horprathum. *Optical Mater. (Amst.)*, **129**, 112439 (2022). <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2022.112439>
- [2] N. Cherupurakal, M.S. Mozumder, A.H.I. Mourad, S. Lalwani. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **151**, 111538 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111538>
- [3] J. Zhang, X. Li, M. Zhong, Z. Zhang, M. Jia, J. Li, X. Gao, L. Chen, Q. Li, W. Zhang, D. Xu. *Small*, **18**, 2201716 (2022). <https://doi.org/10.1002/SMLL.202201716>
- [4] Z. Gong, Q. Li, Y. Li, H. Xiong, H. Liu, S. Wang, Y. Zhang, M. Guo, F. Yun. *Appl. Phys. Express*, **9**, 082102 (2016). <https://doi.org/10.7567/APEX.9.082102>
- [5] M.J. Park, C.U. Kim, S.B. Kang, S.H. Won, K.J. Choi. *Adv. Opt. Mater.*, **5**, 1600684 (2017). DOI: 10.1002/adom.201600684
- [6] A.S. Pavluchenko, L.K. Markov, I.P. Smirnova, V.V. Aksenova, M.V. Mesh, D.S. Kolokolov. *Mater. Lett.*, **372**, 137040 (2024). <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2024.137040>
- [7] Y. Shen, Y. Zhao, J. Shen, X. Xu. *JOM*, **69**, 1155 (2017). <https://doi.org/10.1007/S11837-017-2353-3>
- [8] G.O. Setti, D.P. De Jesus, E. Joanni. *Mater. Res. Express*, **3**, 105021 (2016). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/10/105021>

- [9] L.K. Markov, A.S. Pavluchenko, I.P. Smirnova, V.V. Aksenova, M.A. Yagovkina, V.A. Klinkov. *Thin Sol. Films*, **774**, 139848 (2023).
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.139848>
- [10] H.K. Yu, J.L. Lee. *Sci. Rep.*, **4**, 1 (2014).
<https://doi.org/10.1038/srep06589>
- [11] Л.К. Марков, А.С. Павлюченко, И.П. Смирнова, М.В. Меш, Д.С. Колоколов, А.П. Пушкарев. *ФТП*, **56**, 825 (2022). <https://doi.org/10.21883/FTP.2022.08.53153.9856>
- [12] A. Mirzaei, M.H. Lee, K.K. Pawar, S.P. Bharath, T.U. Kim, J.Y. Kim, S.S. Kim, H.W. Kim. *Materials*, **16**, 6233 (2023).
<https://doi.org/10.3390/MA16186233>
- [13] Y. Zhang, Q. Li, Z. Tian, P. Hu, X. Qin, F. Yun. *SN Appl. Sci.*, **2**, 1 (2020). <https://doi.org/10.1007/S42452-020-2050-7>
- [14] Л.К. Марков, А.С. Павлюченко, И.П. Смирнова, М.В. Меш, Д.С. Колоколов. *ФТП*, **55**, 365 (2021).
<https://doi.org/10.21883/ftp.2021.04.50742.9574>
- [15] S.H. Ibrahim, T. Wejrzanowski, B. Przybyszewski, R. Kozera, X. García-Casas, A. Barranco. *Materials*, **15**, 3112 (2022).
<https://doi.org/10.3390/MA15093112>
- [16] Y. Wu, J. Du, G. Liu, D. Ma, F. Jia, J.J. Klemeš, J. Wang. *Renew. Energy*, **185**, 1034 (2022).
<https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2021.12.123>
- [17] V.V. Aksenova, I.P. Smirnova, L.K. Markov, A.S. Pavlyuchenko, D.S. Kolokolov, D.Yu. Volkov. *St. Petersburg Polytech. Univ. J. Phys. and Math.*, **16** (1.1), 404 (2023).
<https://doi.org/10.18721/JPM.161.169>
- [18] S. Liu, C.Y. Tso, H.H. Lee, Y. Zhang, K.M. Yu, C.Y.H. Chao. *Sci. Rep.*, **10**, 1 (2020).
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-68411-6>
- [19] K.H. Tsui, Q. Lin, H. Chou, Q. Zhang, H. Fu, P. Qi, Z. Fan. *Adv. Mater.*, **26**, 2805 (2014).
<https://doi.org/10.1002/ADMA.201304938>
- [20] R.J. Moerland, J.P. Hoogenboom. *Optica*, **3** (2), 112 (2016).
<https://doi.org/10.1364/OPTICA.3.000112>
- [21] M. Wang, Y. Xu, D. Zheng. *Measurement*, **235**, 115031 (2024).
<https://doi.org/10.1016/J.MEASUREMENT.2024.115031>

Редактор Г.А. Оганесян

Optical Properties of ITO–Epoxy Resin Composite Films

D.S. Ilyushchenkov, A.S. Pavluchenko, L.K. Markov, I.P. Smirnova, A.V. Nashchekin

Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The optical characteristics of transparent and electrically conductive composite coatings consisting of nanostructured antireflective films of indium tin oxide ITO obtained by magnetron sputtering onto a hot substrate and epoxy resin were studied. The process of filling the voids in the ITO film structure with epoxy resin is examined, along with the influence of the filling degree on the optical properties of the coating. It is shown that at the initial filling stage, the antireflection effect of the coating is enhanced compared to the original ITO film, whereas complete filling leads to reflection and transmission spectra that exhibit an interference pattern due to light interaction with the coating. The experimental results show good agreement with data from computer simulations of coatings, where the model parameters were derived from scanning electron microscopy images. The developed model can be further applied to the fabrication of multicomponent nanostructured coatings with tailored properties.