

K. G. Gareev, I. K. Khmel'nitsky, V. M. Ayvazyan, M. G. Ivanitsa,
A. V. Reiniuk, D. O. Testov, I. O. Testov, O. A. Testov
Saint Petersburg Electrotechnical University

PREPARATION AND STUDY OF RADIO-ABSORBING COATINGS BASED ON CONDUCTIVE POLYMERS

The radio-absorbing properties of samples of conducting polymers polyaniline and PEDOT:PSS have been studied. Films of polyaniline and PEDOT:PSS were obtained on a dielectric substrate of polyethylene by means of irrigation, followed by drying. The surface morphology of the obtained films was characterized by optical and scanning electron microscopy. The frequency dependences of the absorption coefficient of electromagnetic radiation in films were measured by a method based on the use of a coplanar transmission line, the design of which was developed at the ETU. The surface electrical resistance of the films obtained was measured by the four-probe method, the thickness was controlled by a micrometer. As a result of the research, the dependences of the absorption coefficient of electromagnetic radiation on the film thickness and frequency were obtained. The PEDOT:PSS film has been found to provide a higher absorption coefficient despite the higher electrical resistivity. The possibility of using conductive polymers as a basis for conformal radio-absorbing materials designed to protect objects in the bio and technosphere is shown.

Conductive polymer, radio absorbing coating, absorption coefficient, polyaniline, PEDOT:PSS

УДК 535.015; 535.323

Е. Н. Котликов, Ю. А. Новикова
Санкт-Петербургский государственный университет
аэрокосмического приборостроения

Оптические константы пленок $MgBaF_4$ в диапазоне 1.3...16 мкм

В настоящее время ведутся работы по созданию систем лазерной связи, предназначенных для работы в реальных атмосферных условиях, способных передавать информацию с высокой скоростью и скрытностью между морскими судами. Их разработка требует поиска путей повышения влагостойкости и механической прочности оптических антенн без ухудшения их оптической прозрачности в заданном диапазоне длин волн. Решить эту задачу невозможно без исследования оптических свойств пленок из новых перспективных материалов в требуемом рабочем частотном диапазоне. В настоящее время широкое применение в технологии производства оптических структур получили пленки BaF_2 , отличающиеся низким показателем преломления в инфракрасной области спектра. Их серьезным недостатком являются малые механическая прочность и влагостойкость. В данной статье представлены результаты экспериментального исследования оптических свойств нового типа более влагостойких и прочных пленок $MgBaF_4$ изготовленных из спеченной в вакууме до однородного состава смеси MgF_2 и BaF_2 .

Оптические пленки, инфракрасный спектр, поглощение, пропускание, отражение, пленки фторидов бария

Эксплуатация оптических систем связи морских судов, в том числе инфракрасного (ИК) диапазона, в условиях работы по реальному атмосферному каналу, проходящему над водной поверхностью, требует высокой механической прочности и влагостойкости их оптических по-

крытий. Пленки фторидов обладают высокой прозрачностью и низким показателем преломления в средней ИК-области спектра 1...2 мкм [1]–[5]. Поэтому фториды получили широкое распространение в качестве пленкообразующих материалов с минимальным показателем преломления.

Минимальным поглощением обладают пленки BaF_2 . Их недостатком являются малая механическая прочность и влагостойкость. В [2]–[3] проводились исследования оптических пленок BaF_2 , легированных небольшой примесью (до 1–2 %) MgF_2 . Было показано, что такое легирование снижает оптические потери на рассеивание.

В настоящей статье приводятся результаты экспериментального исследования показателей преломления пленок MgBaF_4 в диапазоне 1.3...16 мкм. Пленки MgBaF_4 изготавливались в вакууме на установке ВУ-2М путем электронно-лучевого испарения (ЭЛИ-22) материала из графитового тигля [1]. Контроль толщины напыляемых пленок и скоростей осаждения конденсата осуществлялся фотометрическим методом. Толщина определялась по экстремумам в спектре пропускания в тех областях, где поглощение в пленках отсутствует (или незначительно), а дисперсия показателя преломления невелика. В качестве пленкообразующего материала использовалась спеченная в вакууме до однородного состава смесь MgF_2 и BaF_2 . В качестве подложек для напыления использовались пластины из селенида цинка марки CVD и монокристаллического кремния марки CZ HRFZ.

Спектры отражения (R), пропускания (T) и поглощения (A) подложек и подложек с пленками определялись по спектрам отражения и пропускания с использованием фурье-спектрофотометра ФСМ 1201. Предварительно спектрофотометр корректировался по табулированным эталонам отражения. В качестве таких эталонов служили пластины из кремния в виде клина с известным коэффициентом преломления и, соответственно, известным коэффициентом отражения. Погрешности измерения оценивались со среднеквадратическим отклонением 0.3 %. Для расчета поглощения использовалась известная формула

$$R + T + A = 1. \quad (1)$$

Для определения оптических констант пленок и материалов подложки широко используются спектрофотометрические методы [5]–[12]. В этих методах оптические константы пленок и подложек определяются по спектрам пропускания (T) и отражения (R). На рис. 1 представлены спектры пропускания T_S (кривая 1), отражения R_S (кривая 2) от пластины и от одной стороны пластины (кривая 3), а также поглощения A_S (кривая 4) селенида

цинка толщиной 0.4 мм. На рис. 2 представлены спектры пропускания T_S (кривая 1), отражения R_S (кривая 2) от пластины и от одной стороны пластины (кривая 3), а также поглощения A_S (кривая 4) одной стороны пластины кремния толщиной 0.4 мм.

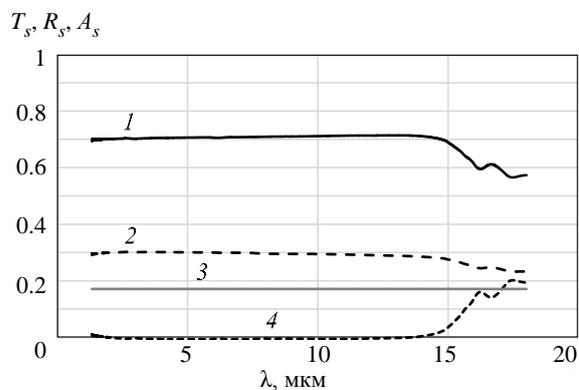


Рис. 1

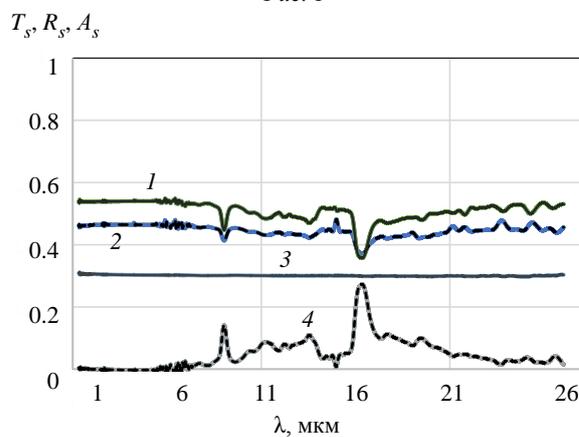


Рис. 2

Из рис. 1 видно, что селенид цинка практически не поглощает в диапазоне до 15...16 мкм. Выше 20 мкм он поглощает все. Кремний имеет полосы поглощения в диапазоне 9 и 16 мкм, однако уже после 18 мкм он поглощает меньше, чем селенид цинка. Поэтому для увеличения точности нахождения оптических констант в диапазоне 1.3...27 мкм оптические пленки MgBaF_4 изготавливались напылением на подложки как из селенида цинка, так и из кремния.

Для нахождения оптических констант в диапазоне 1.3...19 мкм использовались спектры на подложках из селенида цинка. Для нахождения оптических констант в диапазоне 13...27 мкм использовались спектры на подложках из кремния. Эти спектры использовались для нахождения показателей преломления (n_s) и коэффициентов экстинкции (k_s) подложки, которые являются действительной и мнимой частями комплексного по-

казателя преломления: $N_s = n_s + i k_s$, где i – комплексная единица [12]. Для этого использовалась спектрофотометрическая методика, основанная на нахождении спектров отражения (R) и пропускания (T), с последующей обработкой этих спектров по оригинальной методике авторов, которая описана в [9]. Результаты определения показателя преломления селенида цинка и кремния приведены на рис. 3: кривая 1 – показатель преломления кремния, кривая 2 – показатель преломления селенида цинка. В дальнейших расчетах использовались полученные значения показателей преломления кремния и селенида цинка.

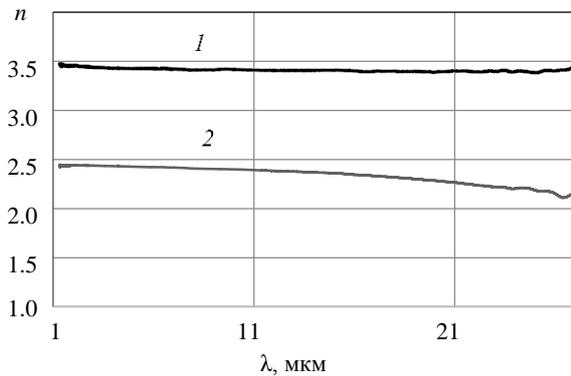


Рис. 3

После нахождения оптических констант подложки переходят к нахождению оптических констант пленок. Для нахождения оптических констант в диапазоне 1.3...16 мкм использовались спектры на подложках из селенида цинка. Для нахождения оптических констант в диапазоне 1.3...20 мкм использовались спектры на подложках из селенида цинка и кремния.

На рис. 4 приведены спектры пропускания T (кривая 1), отражения R (кривая 2), отражения от поверхности клина $R_{\text{клин}}$ (кривая 3) и поглощения A (кривая 4) пленки MgBaF_4 на подложке из селенида цинка. На рис. 5 приведены спектры пропускания T (кривая 1), отражения R (кривая 2), отражения от поверхности клина $R_{\text{клин}}$ (кривая 3) и поглощения A (кривая 4) пленки MgBaF_4 на подложке из кремния.

На следующем этапе проводилась коррекция спектров пленок на поглощение по методикам, описанным в [10], [11]. Экспериментально находились спектры отражения ($R_{\text{экс}}$), пропускания ($T_{\text{экс}}$) и поглощения ($A_{\text{экс}}$) пленки на подложке. Обозначим через R_0 и T_0 спектры отражения и пропускания непоглощающей пленки на непоглощающей подложке.

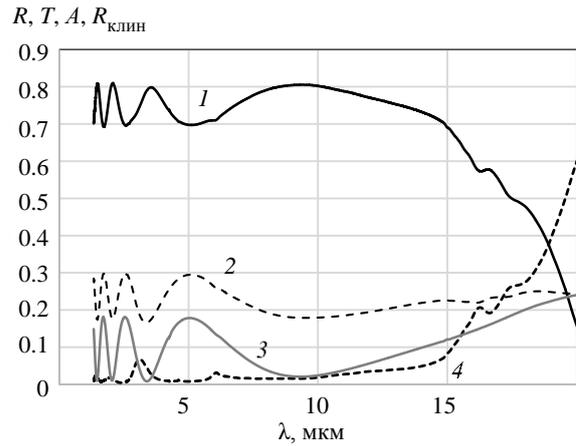


Рис. 4

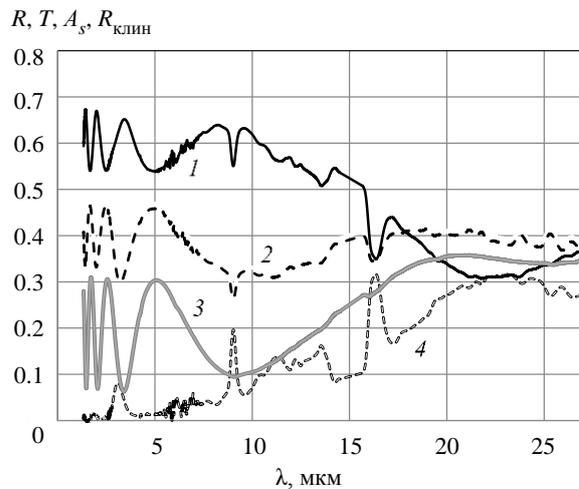


Рис. 5

В силу аддитивности закона сохранения энергии можно выразить R_0 и T_0 через $R_{\text{экс}}$, $T_{\text{экс}}$ и $A_{\text{экс}}$ следующим образом:

$$R_0 = R_{\text{экс}} + A_{fs}^r(k_s, k_f, n_s, n_f, h_s, h_f) = R_{\text{экс}} + f_r A_{\text{экс}}; \quad (2)$$

$$T_0 = T_{\text{экс}} + A_{fs}^t(k_s, k_f, n_s, n_f, h_s, h_f) = T_{\text{экс}} + f_t A_{\text{экс}},$$

где A_{fs}^r и A_{fs}^t – вклад поглощения в спектры отражения и пропускания; k_f – коэффициент экстинкции пленки; h_s – толщина подложки. A_{fs}^r и A_{fs}^t выражаются через полное поглощение $A_{\text{экс}}$ через функции коррекции f_r и f_t , определяемые из (2) как

$$f_r = (R_0 - R_{\text{экс}}) / A_{\text{экс}}; \quad (3)$$

$$f_t = (T_0 - T_{\text{экс}}) / A_{\text{экс}}.$$

Нахождение f_r и f_t представляет собой обратную задачу, сравнимую по сложности с нахожде-

нием оптических констант пленки. Их нахождение в прямом виде является нерешенной задачей в силу неоднозначности связи коэффициентов отражения и пропускания пленки на подложке с оптическими константами пленки.

Для нахождения f_r и f_t для конкретных спектров воспользуемся численным моделированием. Оно заключается в том, что сначала рассчитываются спектры моделей пленок на подложке. Модели строятся такими, чтобы спектры модели пленки на подложке приблизительно соответствовали экспериментальным спектрам. Точного соответствия не требуется, достаточно качественного. В модель закладывается найденное из экспериментального спектра значение толщины пленки h_f , среднее значение коэффициента преломления $\langle n \rangle$, а также поглощение в областях 2...4 мкм и выше 10 мкм. Такая модель отвечает реальным спектрам фторидов [1]–[4].

В [9]–[12] показано, что при наличии поглощения только в пленке f_r и f_t слабо зависят от амплитуды и формы спектров поглощения. Рассмотрим несколько моделей и покажем, насколько критично использование конкретной модели к форме f_r и f_t .

Проведем расчет спектров отражения ($R_{\text{мод}}$), пропускания ($T_{\text{мод}}$) и поглощения ($A_{\text{мод}}$) модели пленки на подложке из кремния. Также проводится расчет спектров отражения ($R_{0\text{мод}}$) и пропускания ($T_{0\text{мод}}$) модели пленки на подложке, когда в них отсутствует поглощение. Далее рассчитаем функции коррекции для модели:

$$\begin{aligned} f_{r \text{ мод}} &= (R_{0\text{мод}} - R_{\text{мод}}) / A_{\text{мод}}; \\ f_{t \text{ мод}} &= (T_{0\text{мод}} - T_{\text{мод}}) / A_{\text{мод}}, \end{aligned} \quad (4)$$

где $R_{0\text{мод}}$ и $T_{0\text{мод}}$ рассчитываются в предположении нулевого поглощения в подложке и пленке; $R_{\text{мод}}$ и $T_{\text{мод}}$ рассчитываются в предположении наличия поглощения в подложке и пленке.

Используя полученные функции коррекции для моделей, проводят коррекцию экспериментальных спектров по (4) с использованием (1)–(3). Рассматривая отличающиеся по поглощению модели пленок, можно оценить погрешность коррекции, сравнив числовые значения функций коррекции. Окончательно, для нахождения откорректированных на поглощение спектров отражения и пропускания используем уравнения

$$R_{0\text{кор}} = R_{\text{экс}} + f_{r \text{ мод}} + A_{\text{экс}};$$

$$T_{0\text{кор}} = T_{\text{экс}} + f_{t \text{ мод}} + A_{\text{экс}}.$$

Скорректированные на поглощение спектры отражения и пропускания на подложке из селенида цинка приведены на рис. 6: кривая 1 – спектр пропускания; кривая 2 – спектр отражения.

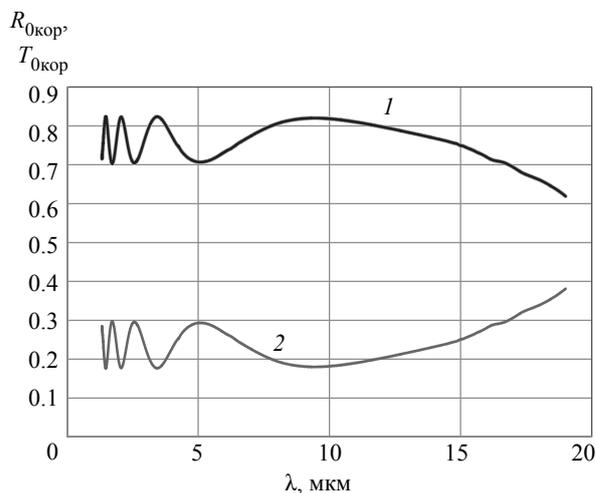


Рис. 6

Скорректированные на поглощение спектры отражения и пропускания на подложке из кремния приведены на рис. 7: кривая 1 – спектр пропускания, кривая 2 – спектр отражения.

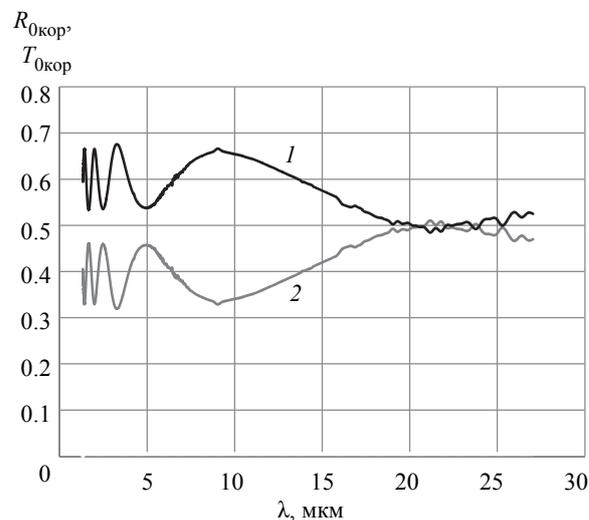


Рис. 7

Из рис. 6 и 7 видно, что в спектрах отсутствуют полосы поглощения. Такие спектры можно использовать для определения показателей преломления различными методами. Авторы статьи использовали предложенный в [10], [11] пошаговый метод, который заключается в том, что берется большой участок спектра и для него находится геометрическая толщина пленки. Затем

проводится сканирование по соседним участкам спектра. На каждом сканируемом участке используется найденная геометрическая толщина.

Результаты расчетов коэффициентов преломления на подложках из кремния (кривая 1) и селенида цинка (кривая 2) приведены на рис. 8.

Из рис. 8. видно, что с высокой точностью значения коэффициентов преломления, полученные на разных подложках, совпадают. Это свидетельствует о корректности применяемых моделей и приближений.

Используя данные по поглощению в подложке из селенида цинка A_s и этой же подложке с пленкой A , найдем поглощение в пленке:

$$A_f = A - A_s. \quad (5)$$

Формула (5) справедлива вплоть до 14...15 мкм, где поглощение в подложке минимально. Выше 16 мкм поглощение в подложке сравнимо с поглощением в пленке, и нужно использовать другие методы [10]. Геометрическая толщина пленки, определенная по скорректированным на поглощение спектрам, равнялась 1.782 мкм, а ее показатель преломления в диапазоне 2...6 мкм – 1.442. Для расчета оптических констант пленок использовались методики нахождения оптических констант непоглощающих пленок, описанные в [7] с использованием программного обеспечения FilmAnalysis [11]. Результаты расчета коэффициента экстинкции пленки $MgBaF_4$ представлены на рис. 9.

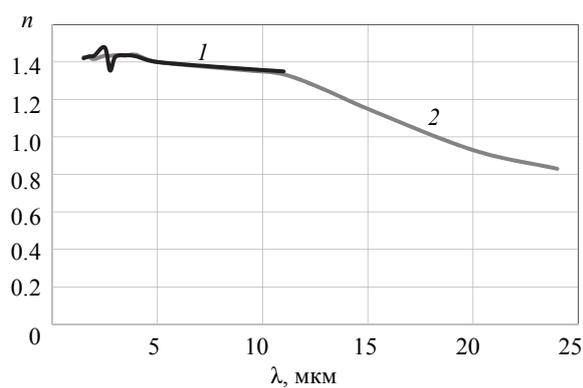


Рис. 8

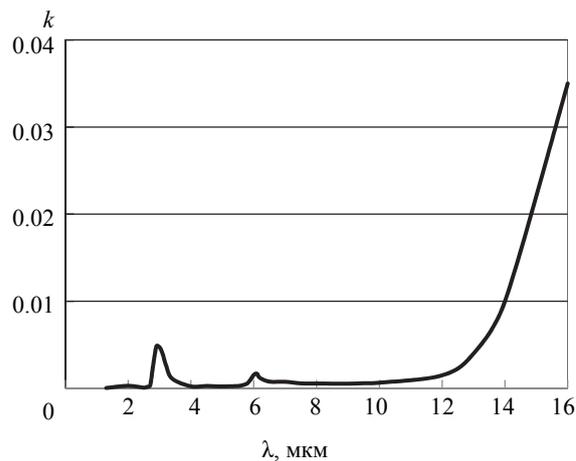


Рис. 9

Проведено исследование новых типов оптических пленок $MgBaF_4$. Найдены показатели преломления этих пленок на подложках из селенида цинка и кремния в диапазоне 1.3...24 мкм и их коэффициенты экстинкции в диапазоне 1.3...16 мкм. Оптические константы находились спектрофотометрическим методом по спектрам пропускания, отражения и поглощения. Описана оригинальная методика нахождения оптических констант пленок $MgBaF_4$. Методика заключается в том, что находились скорректированные на поглощение спектры отражения и пропускания пленки на подложке. Проведенные исследования показали, что пленки $MgBaF_4$ имеют поглощение в исследованной ИК-области спектра (1.3...16 мкм), сравнимое с пленками фторида бария. Максимальное поглощение на 3 мкм, обусловленное водой и парами воды в порах, не превышало поглощения в чистых пенках фторида бария (5–6 %).

Результаты исследования наглядно продемонстрировали, что пленки $MgBaF_4$ более перспективны с точки зрения эксплуатации во влажной морской среде с перепадами температур в широком диапазоне, поскольку обладают преимуществами, такими как влагостойкость и высокая механическая прочность. Их можно рекомендовать использовать в качестве пленкообразующих материалов в системах быстрой широкополосной многоканальной оптической связи между морскими судами, поскольку они характеризуются низким показателем преломления в диапазоне спектра до 16 мкм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котликов Е. Н. Оптические пленкообразующие материалы для инфракрасной области спектра / Е. Н. Котликов, Ю. Н. Кузнецов, Н. П. Лавровская, А. Н. Тропин // Науч. приборостроение. 2008. Т. 18, вып. 3. С. 32–36.

2. Исследование оптических свойств пленок легированных фторидов / Е. Н. Котликов, В. А. Иванов, Ю. А. Новикова, А. Н. Тропин, Ю. Н. Царев // Изв. ГУАП. Аэрокосмическое приборостроение. 2011. № 1. С. 117–122.

3. Котликов Е. Н., Новикова Ю. А. Исследование оптических пленок $Ba_xMg_{1-x}F_2$ / Оптика и спектроскопия. 2014. Т. 117, № 3. С. 48–52.

4. Тропин А. Н. Пленкообразующие материалы для тонкослойных оптических покрытий: новые задачи и перспективы (обзор) / Успехи прикладной физики. 2016. Т. 4, № 2. С. 206–211.

5. Kotlikov E. N., Ivanov V. A., Tropin A. N. Film's forming materials for THz Spectral Range Purposes / Progress In Electromagnetics Research Symp. PIERS. USA, Cambridge, 2010. P. 88.

6. Netterfield R. P. Refractive indices of zinc sulfide and cryolite in multilayer stacks // Appl. Opt. 1976. Vol. 15, № 8. P. 1969–1973.

7. Determination of the Optical Properties of ZnSe Thin Films Using the Transfer Matrix Method / R. Castiblanco, J. Vargas, J. Morales, J. Torres, A. Pardo // J. of Physics: Conf. Series. 2014. Vol. 480. P. 1–6.

8. Chin T. N., O'Neill O. B., Houser P. E. Growth and Structure of Electron-Beam Evaporated ZnS Films // Application of Surface Science. 1982. № 11/12. P. 553–562.

9. Котликов Е. Н. Спектрофотометрический метод определения оптических констант материалов / Оптич. журн. 2016. Т. 83, № 2. С. 61–67.

10. Котликов Е. Н., Юрковец Е. В. Метод определения оптических констант поглощающих пленок. Подложки без поглощения // Оптич. журн. 2018. Т. 85, № 1. С. 59–64.

11. Котликов Е. Н., Новикова Ю. А., Юрковец Е. В. Метод определения оптических констант пленок на поглощающих подложках // Оптич. журн. 2018. Т. 85, № 10. С. 64–69.

12. Котликов Е. Н., Новикова Ю. А., Тропин А. Н. Проектирование и изготовление интерференционных покрытий. СПб.: Изд-во ГУАП, 2016. 288 с.

E. N. Kotlikov, Yu. A. Novikova

Saint Petersburg State University of Aerospace Instrumentation

THE OPTICAL CONSTANTS OF THE FILMS $MgBaF_4$ IN THE RANGE OF 1.3...16 μm

Currently, work is underway to develop laser communication systems designed to operate in real atmospheric conditions, capable of transmitting information with high speed and stealth between ships. Their development requires finding ways to improve the moisture resistance and mechanical strength of optical antennas without compromising their optical transparency in a given wavelength range. It is impossible to solve this problem without studying the optical properties of films made of new promising materials in the required operating frequency range. It is known that BaF_2 films, characterized by low refractive index in the infrared region of the spectrum, are now widely used in the production of optical structures. Their serious drawback is the low mechanical strength and moisture resistance. This paper presents the results of an experimental study of the optical properties of a new type is more moisture resistant and durable films $MgBaF_4$ made of sintered under vacuum to a homogeneous composition of a mixture of MgF_2 and BaF_2 .

Optical films, infrared spectrum, absorption, transmission, reflection, barium fluoride films
