

ITO 导电膜红外发射率理论研究*

张维佳[†] 王天民 钟立志 吴小文 崔 敏

(北京航空航天大学 理学院, 北京 100083)

(2004 年 10 月 10 日收到 2005 年 1 月 14 日收到修改稿)

根据红外辐射理论和薄膜光学原理计算了高品质 ITO(indium tin oxide)导电膜的红外发射率,其理论曲线与实测曲线基本符合.并得出方块电阻小于 30Ω 时,ITO 膜在红外波段 $8\text{--}14\mu\text{m}$ 的平均红外发射率理论值小于 0.1.实际制备方块电阻小于 10Ω 的 ITO 膜具有优良的红外隐身性能.讨论了高品质 ITO 膜具有低红外发射率的物理机理,并提出了低红外发射率临界方块电阻值.这有利于理论研究和工艺制备红外隐身 ITO 膜.

关键词:红外发射率,ITO 薄膜,理论计算,方块电阻

PACC:7990,7830G,7865

1. 引 言

红外隐身在现代战争中的地位日趋重要^[1-3].目标红外隐身是为了使红外探测器难以区分目标与背景的红外辐射差异.对于空中飞行目标,在其表面涂上低红外发射材料可达到红外隐身目的^[1-3].低红外发射率材料主要有金属和导电聚合物及掺杂半导体材料,而金属容易氧化和被腐蚀,导电聚合物又耐高温和容易老化.因此人们关注掺杂半导体尤其是掺锡氧化铟(ITO).以 ITO 粉末为颜料的涂料作为隐身材料其红外发射率仍高达 $0.6\text{--}0.7$ ^[4].这是因为不导电的黏合剂使涂料的电阻率增大,并且涂料有一定重量.而 ITO 膜轻,其红外发射率随方块电阻减小而减小.高品质 ITO 膜的红外发射率可以小到 0.1 以下^[5].因此,ITO 膜作为红外隐身材料备受重视.人们对 ITO 膜光电性能研究较多.然而对 ITO 膜红外辐射性能的理论研究甚少.本文在这方面作了一些工作,并得出对制备红外隐身 ITO 膜有意义的结果.

2. 理论计算

测量物质的发射率有两种方法,即直接测量法

和间接测量法^[6,7].本文涉及样品数据是按间接测量法测得的.因此,其理论计算根据间接测量法原理进行.

由能量守恒,一束单色电磁波入射到薄膜上有

$$\alpha(\lambda, T) + R(\lambda, T) + Q(\lambda, T) = 1, \quad (1)$$

其中 $\alpha(\lambda, T), R(\lambda, T), Q(\lambda, T)$ 分别为薄膜在温度 T 下的单色吸收率、单色反射率和单色透射率.物体单色辐出度 $M(\lambda, T)$ 为

$$M(\lambda, T) = \frac{dM_\lambda}{d\lambda}, \quad (2)$$

式中 dM_λ 表示物体的单位面积在单位时间内发出的波长在 $\lambda\text{--}(\lambda + d\lambda)$ 之间的辐射能.由辐射理论中的基尔霍夫定律有^[8]

$$\frac{M(\lambda, T)}{\alpha(\lambda, T)} = M_B(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2 \lambda^{-5}}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}, \quad (3)$$

其中 $\alpha(\lambda, T)$ 为单色吸收率, $M_B(\lambda, T)$ 为绝对黑体单色辐出度.所以任何物体在温度 T 下的单色辐出度 $M(\lambda, T)$ 有

$$\begin{aligned} M(\lambda, T) &= \alpha(\lambda, T) \frac{2\pi hc^2 \lambda^{-5}}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \\ &= [1 - R(\lambda, T) - Q(\lambda, T)] \frac{2\pi hc^2 \lambda^{-5}}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}. \end{aligned} \quad (4)$$

光谱发射率定义为物体单色辐出度与同温度黑体单色辐出度之比 $\epsilon(\lambda, T)$ 即^[8]

* 国防基础研究项目(批准号:K1201060805)国防预研项目(批准号:413100202)资助的课题.

[†] E-mail: weijia_zhang@sina.com.cn

$$\begin{aligned} \epsilon(\lambda, T) &= \frac{M(\lambda, T)}{M_B(\lambda, T)} = \alpha(\lambda, T) \\ &= 1 - R(\lambda, T) - Q(\lambda, T). \end{aligned} \quad (5)$$

设红外波段为 $\lambda_1 - \lambda_2$. 在其红外波段范围内, 任何物体在温度 T 下的平均红外发射率为 $\epsilon(\lambda_1 - \lambda_2, T)$ 为

$$\begin{aligned} \epsilon(\lambda_1 - \lambda_2, T) &= \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} [1 - R(\lambda, T) - Q(\lambda, T)] \frac{2\pi hc^2 \lambda^{-5}}{e^{hc/\lambda kT} - 1} d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{2\pi hc^2 \lambda^{-5}}{e^{hc/\lambda kT} - 1} d\lambda}, \end{aligned} \quad (6)$$

而单色电磁波在薄膜上的反射率 $R(\lambda, T)$ 和透射率 $Q(\lambda, T)$ 分别为^[9]

$$R(\lambda, T) = \left(\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \right) \left(\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \right)^*, \quad (7)$$

$$Q(\lambda, T) = \frac{4\eta_0 \eta_G}{(\eta_0 B + C)(\eta_0 B + C)^*}, \quad (8)$$

式中 B 和 C 是薄膜干涉矩阵元如下:

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\delta & i\sin\delta/\eta \\ i\eta\sin\delta & \cos\delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_G \end{bmatrix}, \quad (9)$$

其中 η_0, η, η_G 分别为入射介质、薄膜和出射介质的修正光学导纳, 其值不仅与入射介质、薄膜和出射介质的折射率 n_0, n, n_G 以及薄膜的入射角、折射角和出射角 $\theta_0, \theta, \theta_G$ 有关(如图 1 所示), 而且与电磁波的 P 波与 S 波有关^[9]; 薄膜位相厚度为

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} n d \cos\theta. \quad (10)$$

对于吸收薄膜来说, 须引入复折射率 $N = n - ik$ 代替上述 n 即可. 其虚部 k 可反映因薄膜的吸收而产生的电磁波衰减. k 与薄膜吸收系数 α 和薄膜电导率 σ 的关系如下^[10]:

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c}, \quad 2nk = \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0},$$

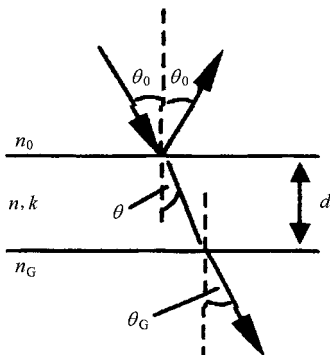


图 1 电磁波经薄膜反射和折射示意图

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi c}{\lambda}. \quad (11)$$

薄膜的总反射率和总透射率为^[9]

$$R(\lambda, T) = \frac{1}{2}(R_P + R_S);$$

$$Q(\lambda, T) = \frac{1}{2}(Q_P + Q_S). \quad (12)$$

对于吸收薄膜来说, 当膜厚足够厚时, 其透光率可以认为是零, 即

$$Q(\lambda, T) = 0, \quad (13)$$

因此, 该薄膜在 $\lambda_1 - \lambda_2$ 范围内的平均红外发射率为

$$\epsilon(\lambda_1 - \lambda_2, T) = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} [1 - R(\lambda, T)] \frac{2\pi hc^2 \lambda^{-5}}{e^{hc/\lambda kT} - 1} d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{2\pi hc^2 \lambda^{-5}}{e^{hc/\lambda kT} - 1} d\lambda}. \quad (14)$$

3. 计算结果及分析

取 ITO 膜电导率 σ 为 $0 - 5000(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$, 步长 $4(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$, 膜厚 $d = 300\text{nm}$. 其方块电阻 $R_{\square} = \rho/d = 1(\sigma d) = 6 - 833(\Omega)$. ITO 膜折射率取 2.2. 垂直入射有 $\theta = 0$. 红外波段取 $8 - 14\mu\text{m}$ 范围, 步长 $0.1\mu\text{m}$. 温度取 $T = 300\text{K}$. 其计算结果如图 2-6 所示.

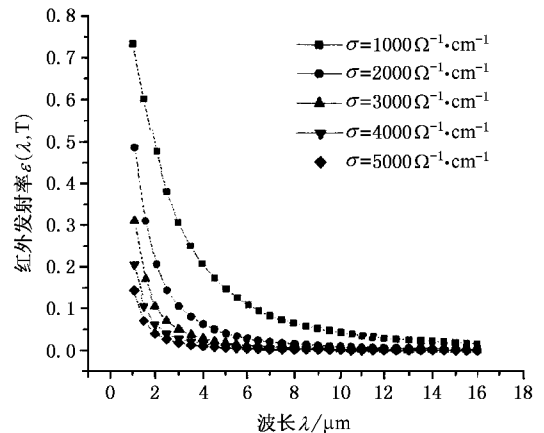


图 2 ITO 膜红外发射率光谱理论曲线

我们采用磁控溅射法通过调节氧流量制备出了不同方块电阻值的 ITO 膜. 用昆明物理研究所研制的 HWF-1 型红外发射率测量仪测量 ITO 膜在 $8 - 14\mu\text{m}$ 波段的平均红外发射率. 这是一种反射式间接测量红外发射率的仪器, 因此只有当膜无透光性时才有精确测量结果^[7]. 用北京七星华创公司生产的

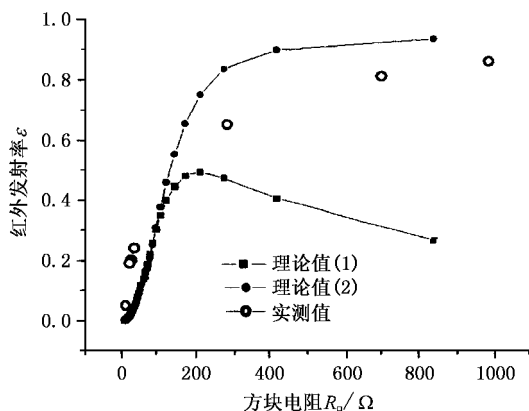


图3 ITO 膜红外发射率与方块电阻的理论值与实测值比较

D41-3 型四探针测试仪测量 ITO 膜的方块电阻. ITO 膜的电阻率等电学参数由中国科学院半导体研究所测量. 测量结果见表 1. 该表 1 中 $\sigma, n, \mu, R_{\square}, \varepsilon$ 分别表示电导率、载流子浓度、迁移率、方块电阻和红外发射率.

图 2 是用 (5) 式计算的不同电导率下 ITO 膜的红外发射率光谱理论曲线. 可见电导率越大, 其膜的红外发射率越低, 并且随波长增加而平缓降低, 反之亦然. 这与抛光的金属铝片基本一致^[8].

图 3 是 ITO 膜在 8—14 μm 波段内平均红外发射率. 曲线 1 用 (6) 式计算即考虑了膜的透光率, 而曲线 2 用 (14) 式计算即忽略了膜的透光率. 由该图可知, 当方块电阻较小时, 理论曲线 (1, 2) 都与实测曲线基本一致. 但当方块电阻较大时, 理论曲线 (1) 与

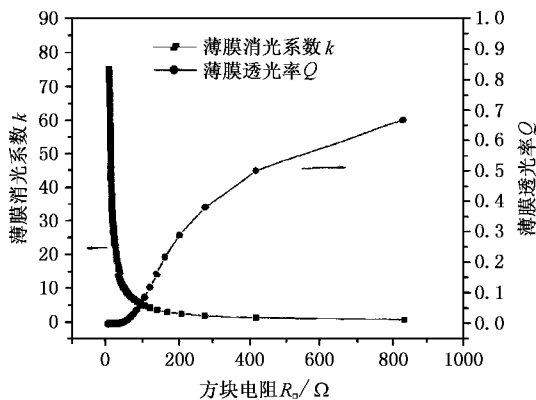


图4 ITO 膜的消光系数 k 和透光率与其方块电阻 R_{\square} 关系的理论曲线

实测曲线存在较大偏差, 这是因为较大方块电阻的 ITO 膜, 其消光系数 k 小, 从而透光率大. 而反射式间接测量法是基于被测样品无透光性来设计仪器; 而理论曲线 (2) 与实测曲线偏差相对较小, 因为两者都不考虑膜的透光性. 其存在的偏差来源于透光经样品台又反射到入射介质, 而干扰探测信号器; 另外粗糙的样品台表面与玻璃表面是非光学接触, 其反射率数值难以确定, 这也给理论建模计算带来困难. 由图 4 可知当方块电阻大到 100 Ω 时, 其膜透光率大于 0.1 而不能忽略. 因此, 当方块电阻大于 100 Ω 时, 靠反射式间接测量方法测量的发射率不能精确地反映 ITO 膜的红外发射率. 只有当方块电阻小于 100 Ω 时, 测量结果才可反映 ITO 膜的发射率, 所以实测值与理论值符合较好.

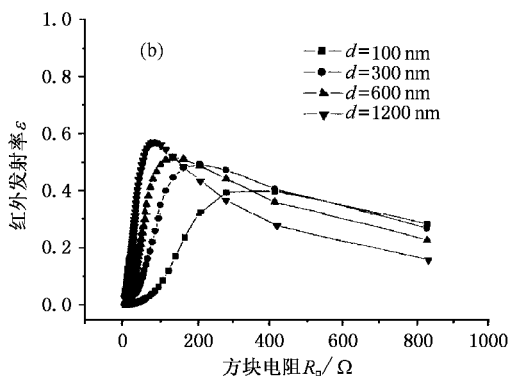
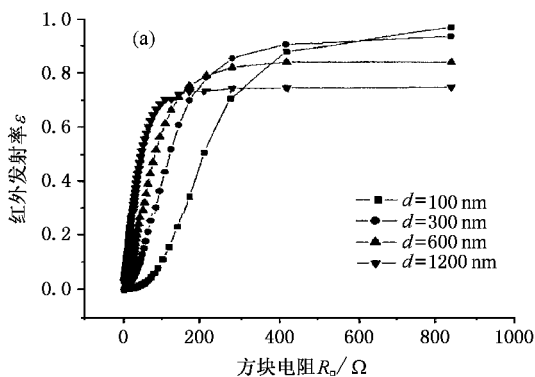


图5 不同膜厚的 ITO 膜红外发射率 ε 与方块电阻 R_{\square} 关系的理论曲线

图 5 反映不同膜厚的 ITO 膜红外辐射特性. 由该图可知 ITO 膜越厚, 具有红外隐身性能的 ITO 膜其方块电阻要求越小, 并且方块电阻在约 100 Ω 附

近减小时, 其膜的红外发射率快速下降. 这是因为对于一定的较大的方块电阻来说, 膜越厚, 对应的电导率越小, 从而红外发射率大; 反之, 对于很小的方

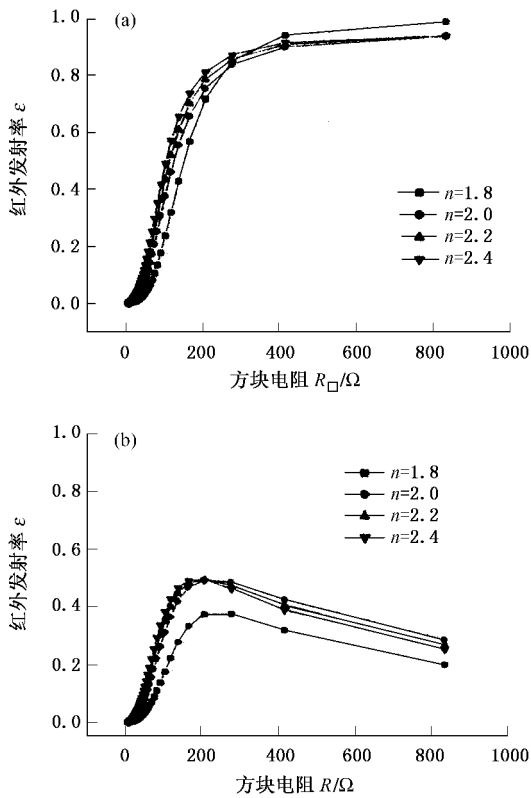


图 6 不同折射率的 ITO 膜红外发射率 ϵ 与方块电阻 R_{\square} 关系的理论曲线

块电阻来说,膜在一定范围增加厚度,对应的膜电导率仍较大,从而红外发射率小,并且方块电阻越小,对应的膜电导率越大,相应的红外发射率越小。因此存在某方块电阻值,其红外发射率急剧降低。当红外发射率下降到 0.1 时所对应的方块电阻,不妨称其为低红外发射率的临界方块电阻值 $R_{\square\text{临}}$ 。ITO 膜厚,则 $R_{\square\text{临}}$ 小,反之 ITO 膜薄,则 $R_{\square\text{临}}$ 较大,并且在附近红外发射率不像厚膜那样急剧降低,这表明要得到低红外发射率并且薄的 ITO 膜,需要很大的电导率。这在工艺上难以实现。而太厚的 ITO 膜,其 $R_{\square\text{临}}$ 又太小,并且膜的内应力大而易裂,因此工艺实现也有困难。所以,将 ITO 膜厚确定为 300—1000nm,其 $R_{\square\text{临}}$ 约 10—30 Ω 。因此,制备低红外发射率的 ITO 膜应要求其方块电阻小于 10 Ω 。

图 6 反映不同折射率 ITO 膜的红外辐射特性。由该图可见,尽管折射率对 ITO 膜红外发射率影响不显著,但低折射率的 ITO 膜有利于低红外发射率。

图 7 反映不同温度下 ITO 膜的方块电阻和电阻率随温度 T 的关系实测曲线。当温度从室温升到 150 $^{\circ}\text{C}$ 时,方块电阻和电阻率随温度的升高而稍有升高,这是因为在此升温过程中膜中导电性好的低价

氧化物 InO 等氧化成导电性差的高价氧化物。当温度再升高时,在杂质能级上的电子或价带顶上电子可激发到导带上而成为自由电子,提高其导电能力,从而 ITO 导电膜的电阻率下降。因此,ITO 导电膜的红外发射率随温度的升高而先稍有增大后降低如图 8 所示。这一点与金属截然不同。

表 1 ITO 膜的实测电学参数和红外发射率实测数值

样品编号	$\sigma/10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$n/10^{20} \text{cm}^{-3}$	$\mu/\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	R_{\square}/Ω	ϵ
0825A	0.1364962	-2.272849	3.7	990	0.86
0823A	0.144397	-2.777608	3.5	700	0.81
0823B	0.300135	-3.378145	5.6	290	0.65
0824B	1.448402	-12.50031	7.2	40	0.24
0823C	1.817319	-11.96169	9.5	30	0.20
0824C	2.523192	-14.70612	10.1	26	0.19
0824A	4.493098	-22.72695	12.4	11	0.05
0825B	4.6357462	-23.80936	12.2	13	0.01

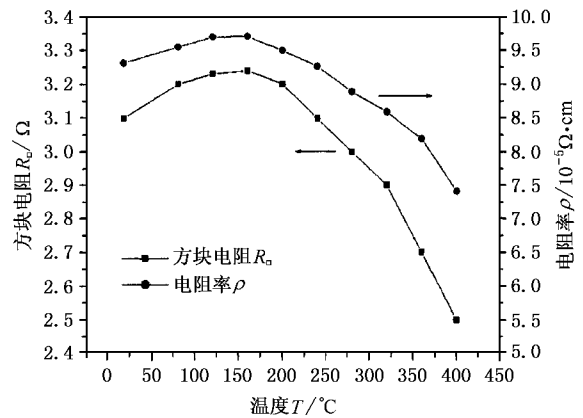


图 7 ITO 导电膜的方块电阻和电阻率随温度 T 的关系曲线

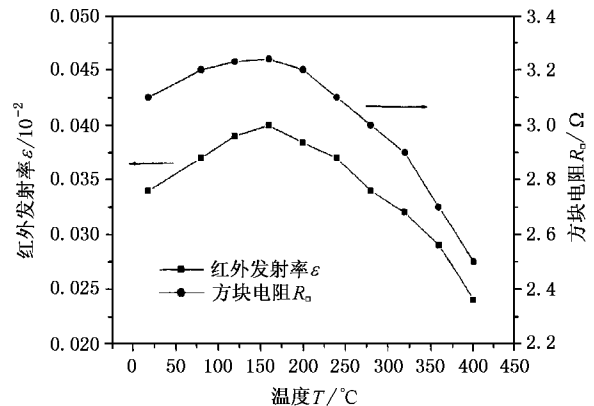


图 8 ITO 导电膜的红外发射率和方块电阻与温度 T 的关系曲线

由上可知高品质的 ITO 膜具有低的红外发射率。这是因为 ITO 属有利于重掺锡的 In_2O_3 立方方铁锰矿结构^[11], 因此属重掺杂强简并的铟锡氧化物半导体^[12-14], 其费米能级进入到了导带内并离导带低相对较远。因此, 决定材料宏观电学性能的费米能级附近的电子仅在导带内部密集能级间跃迁, 而在禁带间属禁戒跃迁, 这些都类似于金属特征。另外, 离子振动受电子海抑制。因此, 高品质的 ITO 膜发出红外辐射的概率小。我们认为这是高品质 ITO 膜具有低红外发射率的物理机理。

4. 结 论

ITO 膜方块电阻越小, 其红外发射率越小。当方

块电阻小于 30Ω 时, ITO 膜在红外波段 $8-14\mu\text{m}$ 的红外发射率理论值小于 0.1。当 ITO 膜的方块电阻大于 100Ω 时, 靠间接测量法测量结果不能反映 ITO 膜的真实红外发射率, 但能说明其红外隐身性能差。太薄或太厚的 ITO 膜难以实现低红外发射率。300—1000nm 的 ITO 膜, 其低红外发射率的临界方块电阻值 $R_{\square\text{临}}$ 约 30Ω 。ITO 膜方块电阻小于 10Ω , 可以确保具有优良的红外隐身性能。另外, 尽管折射率对 ITO 膜的红外发射率影响不大, 但低折射率的 ITO 膜有利于低红外发射率。当温度从室温升到 150°C 时, 方块电阻和电阻率稍有增大, 从而其红外发射率稍有增大; 当温度大于 150°C 时, 方块电阻和电阻率减小, 从而其红外发射率减小。

- [1] Wang Z R, Yu D B, Sun X Q *et al* 2001 *Laser and Infrared* **31** 301 (in Chinese) [王自荣、余大斌、孙晓泉等 2001 激光与红外 **31** 301]
- [2] Song X H, Yu D H, Ma X S *et al* 2004 *Infrared Technology* **26** (2) 9 (in Chinese) [宋兴华、于定华、马新胜等 2004 红外技术 **26** (2) 9]
- [3] Fu W 2002 *Infrared and Laser Engineering* **31** (1) 88 (in Chinese) [付伟 2002 红外与激光工程 **31** (1) 88]
- [4] Wang Z R, Yu D B and Yu D H 1999 *Infrared Technology*. **21** (1) 41 (in Chinese) [王自荣、余大斌、於定华等 红外技术 **21** (1) 41]
- [5] Hu Y L, Diao X G, Hao W C *et al* 2004 *Infrared* **1** 21 (in Chinese) [胡亚兰、刁训刚、郝维昌等 2004 红外 **1** 21]
- [6] Chen S W, Su J W and Zhang Z G 1992 *J. Infrared Millim. Waves* **11** 312 (in Chinese) [陈诗伟、苏锦文、张祖恭 1992 红外与毫米波学报 **11** 312]
- [7] Ding L M, Duan L M and Zhu C C 1999 *Infrared Technology* **21** (5) 33 (in Chinese) [丁黎梅、段利民、朱春才 1999 红外技术 **21** (5) 33]
- [8] Xu G Q, Chen J and Cheng D J 1989 *Infrared physical technology* (Xi'an: University of electronic science and technology of Xi'an press) p25—26 (in Chinese) [徐淦卿、陈珏、程东杰 1989 红外物理技术 (西安: 西安电子科技大学出版社) 第 25—26 页]
- [9] Lin Y C and Lu W Q 1990 *Optical thin-film principles* (Beijing: National Defence Industry Press) p48, 22 (in Chinese) [林永昌、卢维强 1990 光学薄膜原理 (北京: 国防工业出版社) 第 48, 22 页]
- [10] Meng X Z and Kang J H 1993 *Semiconductor physics* (Chang chun: University of Jilin Press) p292—295 (in Chinese) [孟宪章、康晶鹤 1993 半导体物理学 (长春: 吉林大学出版社) 第 292—295 页]
- [11] Zhang W J and Wang T M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 565 (in Chinese) [张维佳、王天民 2005 物理学报 **54** 565]
- [12] Zhang W J and Wang T M 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1923 (in Chinese) [张维佳、王天民 2004 物理学报 **53** 1923]
- [13] Claflin B and Fritzsche H 1996 *Journal of Electronic Materials* **25** 1772
- [14] Cohen O and Ovadyahu Z 1994 *Phys. Rev. B* **50** 10442

Theoretical study of infrared emissivity of indium tin oxide films^{*}

Zhang Wei-Jia[†] Wang Tian-Min Zhong Li-Zhi Wu Xiao-Wen Cui Min
(School of Science , Beijing University of Aeronautics and Astronautics , Beijing 100083 , China)
(Received 10 October 2004 ; revised manuscript received 14 January 2005)

Abstract

Infrared emissivity of high quality indium tin oxide (ITO) film has been calculated based on the infrared radiation theory and thin film optical theory , the theoretical curves and the testing curves basically agree with each other . It is concluded that when the sheet resistance is less than 30Ω , the theoretical value of infrared emissivity of ITO films on the infrared wave band of $8\mu\text{m}$ to $14\mu\text{m}$ will be less than 0.1 . Therefore , the ITO film of practical sheet resistance less than 10Ω has good infrared stealthy capability . Physical mechanism of low infrared emissivity for ITO film is discussed , and the critical sheet resistance of low infrared emissivity , which conduce to the theoretical study and the manufacture of infrared stealthy ITO film , is put forward in this paper .

Keywords : infrared emissivity , ITO film , theoretical calculation , sheet resistance

PACC : 7990 , 7830G , 7865

^{*} Project supported by the National Defense Basic Science Foundation of China (Grant No. K1201060805) and the National Defense Pre-research Foundation of China (Grant No. 413100202) .

[†] E-mail : weijia_zhang@sina.com.cn