

可见近红外波段碲镉汞材料光学常数 测定与宽谱增透设计

樊华^{1,2}, 张文杰¹, 马小凤³, 廖清君¹, 胡晓宁^{1*}

(1. 中国科学院上海技术物理研究所 红外成像材料与器件重点实验室, 上海 200083;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 中国科学院上海技术物理研究所 光学薄膜与材料研究室, 上海 200083)

摘要: 将碲镉汞($Hg_{1-x}Cd_xTe$) 红外焦平面器件衬底去除后, 其响应波段可拓展到可见光波段, 在高光谱成像应用中可显著减小系统的尺寸和重量, 对光电探测系统的小型化和微型化具有重要实用价值。而明确碲镉汞材料在可见近红外波段的光学常数, 对碲镉汞器件在这一响应波段的性能研究具有重要意义。分别测量了不同组分碲镉汞材料的椭圆偏振光谱, 拟合得到了其在 400 ~ 1600 nm 波段范围内的光学常数值, 并利用反射光谱对获得的光学常数进行了验证。采用这些碲镉汞外延材料光学常数测量值, 并选用 ZnS 和 YF_3 分别作为高低折射率的增透膜材料, 针对不同响应波段的背入射可见近红外碲镉汞焦平面器件, 设计了不同的宽谱增透膜系, 响应波段范围内的平均透射率高于 90%。

关键词: 碲镉汞; 可见近红外波段; 光学常数; 增透膜

中图分类号: O472 文献标识码: A

Determination of optical constants of $HgCdTe$, and the broadband AR coating design

FAN Hua^{1,2}, ZHANG Wen-Jie¹, MA Xiao-Feng³, LIAO Qing-Jun¹, HU Xiao-Ning^{1*}

(1. Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Detectors, Shanghai Institute of Technical Physics Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Optical film and materials research laboratory, Shanghai Institute of Technical Physics Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: After removing the $Hg_{1-x}Cd_xTe$ infrared focal plane device substrate, the response bandwidth can be extended to the visible light band, which can significantly reduce the size and weight of the system in the application of hyperspectral imaging, and miniaturize the photoelectric detection system. Miniaturization has important practical value. The determination of the optical constants of $HgCdTe$ materials in the visible near-infrared region is of great significance for the performance of $HgCdTe$ devices in this response band. The ellipsometric spectra of different compositions of $HgCdTe$ materials were measured and their optical constants in the band from 400 to 1600 nm were fitted. The obtained optical constants were verified by using the reflectance spectra. Using these measured values, and using ZnS and YF_3 as the high and low refractive index anti-reflective coating materials respectively, $HgCdTe$ focal plane devices responding to different widths of back-incident near-infrared light have been designed. Spectroscopic AR coatings have an average transmission rate in the range of the response band of more than 90%.

收稿日期: 2017-08-10, 修回日期: 2017-10-09

Received date: 2017-08-10, revised date: 2017-10-09

基金项目: 中国科学院 GF 创新基金(CXJJ-16S011)

Foundation items: Supported by GF innovation foundation of Chinese Academy of Sciences(CXJJ-16S011)

作者简介(Biography): 樊华(1986-), 男, 博士研究生, 主要研究领域为碲镉汞红外焦平面器件制备工艺优化及器件测试分析. E-mail: sinohua@163.com

* 通讯作者(Corresponding author): E-mail: xnhu@mail.sitp.ac.cn

Key words: $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, visible to near-infrared, optical constant, antireflection coatings

PACS: 07.57.Kp, 73.61.Ga, 85.60.Gz

引言

在可见近红外波段有植被、水、矿物和岩石等许多地物的特征光谱分布,因此针对可见近红外波段的高光谱成像光谱仪在地质勘探、国土资源调查、军事应用等多个领域具有广泛应用^[1]。可见近红外高光谱成像光谱仪在可见光波段普遍使用 Si 探测器,而近红外波段则主要采用 InSb、 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 或 In-GaAs 探测器等^[2]。但如能将探测器的响应波段进行拓展,采用单一探测器进行宽谱探测,实现全景成像,能够极大的降低系统光学部分的体积及制冷机的功耗,从而实现光电探测系统的小型化、微型化。其中 Si 和 InGaAs 探测器具有工作温度高,对制冷机要求低,系统功耗低等特点,但截止波长短,很难覆盖整个可见近红外大气窗口(0.4 ~ 2.5 μm)。InSb 和 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 探测器可以完全覆盖可见近红外大气窗口(0.4 ~ 2.5 μm),且波段量子效率较高,但相同工作温度下,InSb 探测器的暗电流要高于 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 探测器的暗电流,在光谱成像等微弱信号探测应用下, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 探测器对制冷机要求更低,更适合作为可见近红外探测器用于高光谱成像光谱仪中。如美国于 2009 年发射的战术小卫星 Tactical Satellite-3,携带由雷神公司研制的 ARTEMIS 高光谱成像光谱仪,该光谱仪采用单光学通道,利用碲镉汞焦平面探测器,响应波段 0.4 ~ 2.5 μm ,光谱分辨率约 5 nm,总共有 400 多个谱段^[3]。法国 Sofradir 公司将响应波段 0.4 ~ 2.5 μm 的碲镉汞探测器作为其标准产品,器件规模也从早期的 320 × 256 逐渐增大至 1024 × 1024^[4-5]。

可见近红外 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 焦平面探测器的制备,主要有两条技术路线,一为正入射 HDVIP 结构,通过控制钝化层 CdTe 的厚度,能对可见光产生响应,如美国 DRS 公司^[6];二为背照入射结构,先将短波 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 探测器的衬底去除,随后在裸露出的碲镉汞表面制备增透膜,响应波段即可拓展到可见光波段,如法国 Sofradir 公司^[7]。碲镉汞红外焦平面探测器多采用背入射结构,因此普遍采用去衬底技术将响应波段拓展到可见光,获得碲镉汞材料在可见近红外波段光学常数值成为增透膜设计的关键。

对不同组分碲镉汞材料光学常数的研究一般依据其禁带宽度来划分,可分为两个部分,对入射光子

能量小于禁带宽度的研究较多^[8-9],光子能量大于禁带宽度的研究相对较少,且多集中在红外波段(2 ~ 15 μm)^[10-11],总结的经验公式是否适用于可见近红外波段有待验证。而准确获得碲镉汞在可见近红外波段的光学常数值,不仅有利于去衬底器件的增透膜设计,还对可见近红外碲镉汞器件响应光谱的理论计算有重要意义。

利用椭圆偏振光谱测量方法得到了组分分别约为 0.44 和 0.64 碲镉汞外延材料的光学常数,并利用分光光度计测量了碲镉汞外延材料的反射光谱,验证了碲镉汞光学常数测量的准确性。针对背入射可见近红外碲镉汞焦平面器件,设计了不同的多层增透膜系,响应波段范围内的平均透过率高于 90%。

1 碲镉汞光学常数的测定

1.1 样品情况

实验所用碲镉汞材料分别采用分子束外延和液相外延方式生长,材料编号和相关参数如表 1 所示,载流子浓度和迁移率值为 77 K 下霍尔效应测量值。

表 1 实验所用样品编号及相关参数

Table 1 Sample number and relevant parameters used in the experiment

材料编号	衬底材料	组分 x	碲镉汞厚度 / μm	载流子浓度 / cm^{-3}	迁移率 / $\text{cm}^2 (\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$
#01	GaAs	0.440	5.0	2.5×10^{15}	300
#02	CdZnTe	0.437	6.0	3.28×10^{15}	240
#03	CdZnTe	0.643	4.2	8.8×10^{14}	145

1.2 样品椭圆偏振光谱的测量与拟合

椭圆偏振光谱是研究薄膜或块体材料光学性质的重要手段,主要利用偏振光在反射前后的偏振状态变化(包括振幅和相位),确定样品的光学常数和厚度。测量对入射光有吸收的基底材料的椭圆偏振光谱,若不考虑厚度因素,其光学常数 $n-ik$ 的计算理论公式如下所示^[12]

$$n^2 = k^2 + n_0 \sin^2 \theta \left(1 + \tan^2 \theta \frac{\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \right) \quad (1)$$

$$2nk = \frac{n_0^2 \sin^2 \theta \tan^2 \theta \sin 4\psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \quad (2)$$

式中 n_0 为入射介质的折射率(空气为 1) n 为样品

复折射率的实部 k 为复折射率的虚部(也称为消光系数) θ 为入射角 ψ 为振幅变化量 Δ 为相位变化量. 从上式可以看出, 如果知道某一波长处的 ψ 、 Δ 和 θ 就可以求出该波长处的 n 和 k .

利用 Semilab 公司的 SE-2000 椭圆偏振光谱仪分别测量了碲镉汞外延材料的椭圆偏振光谱, 光源波长范围为 260~1600 nm, 入射角为 75° , 并采用洛仑兹模型等对相关参数进行了拟合如图 1 所示. 从表 2 中可以看出, 拟合数据和实测数据吻合度非常高, 三个样品拟合优度 R^2 均高于 0.99, 标准差 RMSE 均小于 0.26. 图 2 为根据椭圆偏振光谱拟合得到的三个样品的光学常数(折射率 n 和消光系数 k) 波长范围为 400~1600 nm.

表 2 三个样品椭圆偏振光谱拟合优度和标准差
Table 2 Goodness of Fit and standard deviation of three samples

材料编号	拟合优度 R^2	标准差 RMSE
样品#01	0.99982	0.11585
样品#02	0.99982	0.12757
样品#03	0.99915	0.25577

1.3 碲镉汞可见近红外波段光学常数测量值的验证

将椭圆偏振光谱拟合得到的光学常数, 分别代入菲涅耳反射率计算公式, 得到了三个样品的理论反射光谱. 再利用紫外可见近红外分光光度计 (LAMBDA 1050) 测量了三个样品的反射光谱, 将理论计算和实测的反射光谱进行对比, 可对测量获得的光学常数值准确性进行验证, 如图 3 所示. 从图中可以看出, 反射光谱测量曲线和理论曲线的一致性很好, 从而证明了椭圆偏振光谱测得的光学常数的准确性, 其中在 900 nm 附近反射光谱出现的波动是由于分光光度计在测量过程中光栅切换导致的. 此外测量过程中分光光度计的光源是面光源, 椭圆偏振仪是点光源, 材料的面型也会影响测量结果, 这也导致了一定测量误差, 但整体而言三个样品的两条反射光谱曲线吻合度是很高的.

1.4 碲镉汞可见近红外波段光学常数测量值与常用经验公式的对比分析

自碲镉汞材料产生以来, 已有很多科研人员对碲镉汞材料的光学常数进行了研究, 利用透射光谱、椭圆偏振光谱等方法获取碲镉汞的光学常数值, 并采用数据拟合, 总结得到了折射率 n 、吸收系数 α 与材料组分 x 、温度 T 、光子波长 λ 的经验公式. 文献 [8-10] 分别总结并给出的碲镉汞光学常数经验公

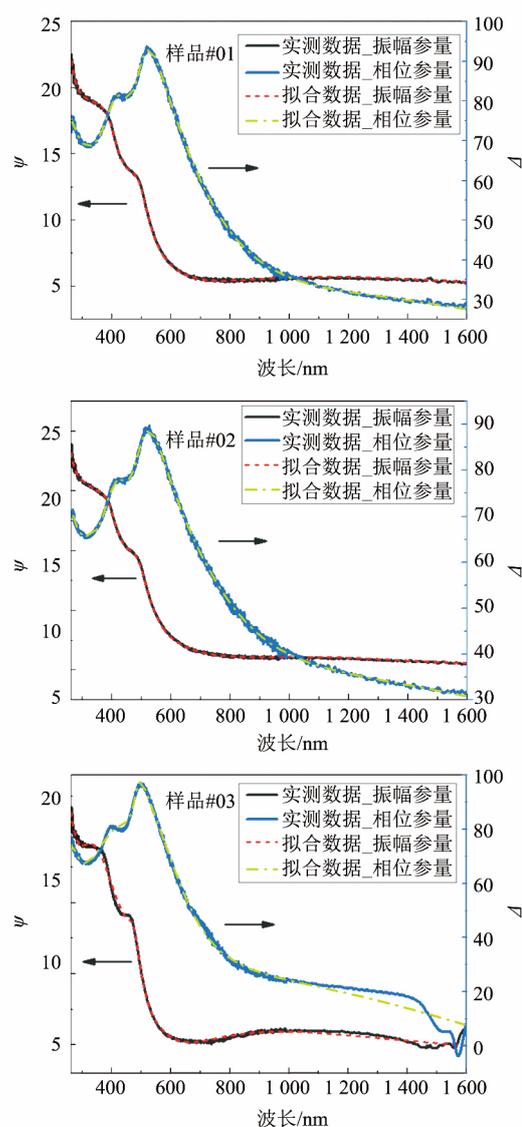


图 1 三个样品实测椭圆偏振光谱及拟合曲线
Fig. 1 Spectroscopic ellipsometry and fitting curves of three samples

式, 并已被研究人员广泛采用, 具体计算公式如下所示.

折射率 $n^{[8]}$

$$n^2 = A + \frac{B}{1 - (C/\lambda)^2} + D\lambda^2 + E\lambda^4, \quad (3)$$

其中, $A = 16.4135 - 22.1914x + 11.081x^2$, $B = -0.037514 + 1.060482x + 0.876032x^2$, $C = 0.5694x^{-1.5355}$, $D = -1.4917 \times 10^{-3} + 2.1144 \times 10^{-3}x - 1.0415 \times 10^{-3}x^2$, $E = -1.63 \times 10^{-7}$.

当时 $\lambda < 1.17C$, 折射率 n 取 $\lambda = 1.17C$ 时的 n 值.

吸收系数 $\alpha^{[9]}$

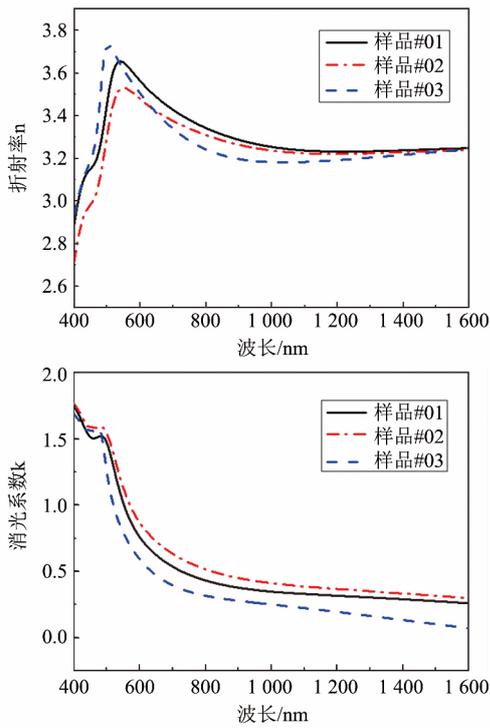


图2 三个样品在 400 ~ 1600 nm 的光学常数值
Fig.2 Optical constants of three samples in 400 ~ 1600 nm

$$\alpha = \alpha_g \exp [\beta (E - E_g)]^{1/2} \quad (E \geq E_g) \quad (4)$$

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[\frac{\sigma (E - E_0)}{k_B T} \right] \quad (E < E_g)$$

其中 $\ln \alpha_0 = -18.5 + 45.68x$, $E_0 = -0.355 + 1.77x$, $\sigma/k_B T - (\ln \alpha_g - \ln \alpha_0) / (E_g - E_0)$, $\alpha_g = -65 + 1.88T + (8694 - 10.31T)x$, $\beta = -1 + 0.083T + (21 - 0.13T)x$, $E_g(x, T) = -0.295 + 1.87x - 0.28x^2 + (6 - 14x + 3x^3) \cdot 10^{-4} T + 0.35x^4$, 且 $0.165 \leq x \leq 0.443$, $2K \leq T \leq 300K$.

吸收系数 $\alpha^{[10]}$

$$\alpha(E) = K \frac{(E - E_g)^n}{E} \quad (E > E_g) \quad (5)$$

其中 $K(x, T) = -20060 + 115750x + 32.43T - 64170x^2 + 0.43231T^2 - 101.92xT$, $E_g(x, T) = -0.302 + 1.93x + 5.35 \times 10^{-4} T(1 - 2x) - 0.81x^2 + 0.832x^3$, $n(x, T) = 0.74487 - 0.44513x + (0.000799 - 0.000757x) \times T$, 且 $0.22 \leq x \leq 0.6$.

将样品#02(组分 0.437)的碲镉汞外延材料的光学常数测量值与上述的碲镉汞光学常数经验公式的计算值进行对比,如图 4 所示,发现相差较大(温度 T 为 300 K).这主要是由于这些经验公式多总结

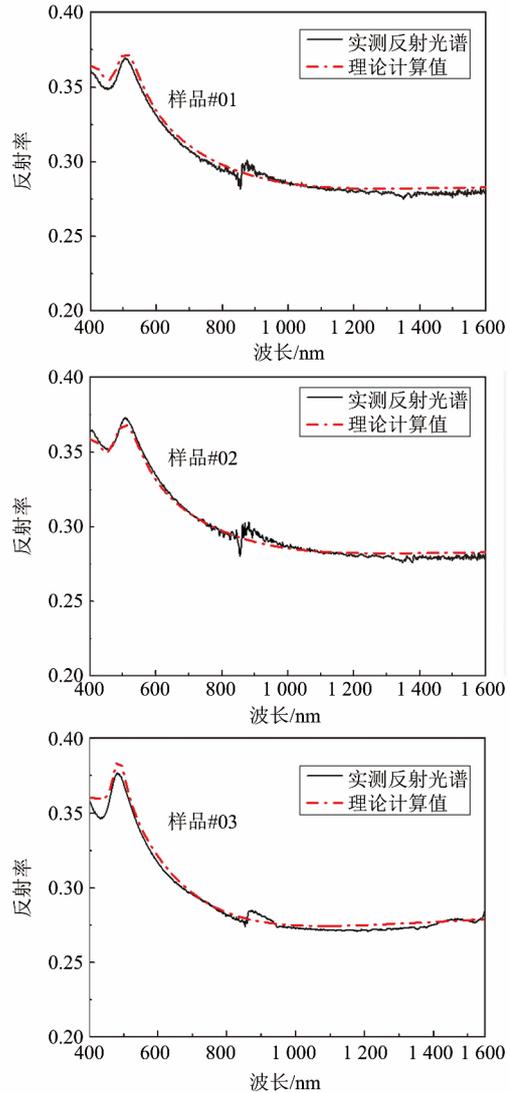


图3 三个样品实测反射光谱与理论计算值对比图
Fig.3 Contrast reflectance spectrum of three samples

于红外波段(2 ~ 15 μm),从图 4 中可以看出,在可见近红外波段这些经验公式并不适用,尤其在可见光波段 400 ~ 700 nm.此外材料本身参数如载流子浓度、缺陷密度等对光学常数值也有影响,这也导致计算公式本身有一定误差.

对于碲镉汞探测器而言,其工作在本征吸收区,因此更关心碲镉汞材料在本征吸收区的光学常数值.在响应光谱、增透膜等器件仿真计算中均涉及碲镉汞材料的光学常数,为了更好的对探测器进行设计和分析,须明确不同组分材料在各自本征吸收区光学常数的准确值,而现阶段还缺少适用于可见近红外波段碲镉汞材料光学常数的经验公式.

本文通过实验方法获得的碲镉汞可见近红外波段的光学常数,为可见近红外集成的背入射碲镉汞

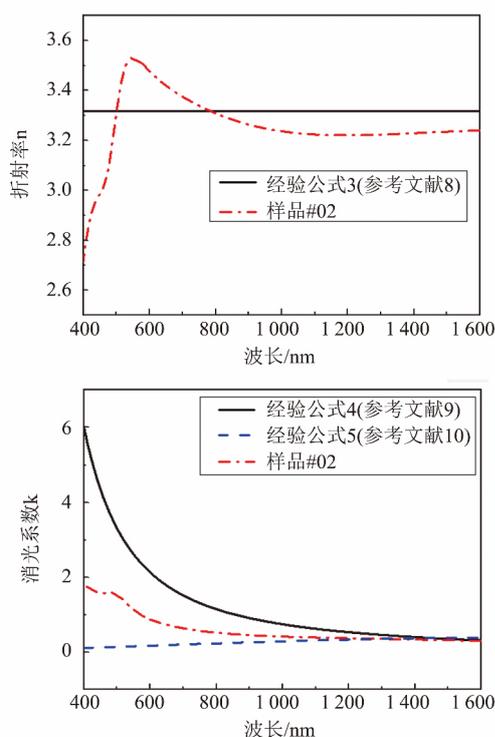


图4 样品#02 实测光学常数与经验公式计算值对比

Fig.4 Comparison between #02 measured optical constants and empirical formula

焦平面器件宽谱增透膜系的设计提供了相关光学参数.

2 宽谱增透膜系设计

背入射碲镉汞红外焦平面探测器在衬底去除后,必须生长薄膜在裸露的碲镉汞表面,通过对该薄膜材料的选择和设计,不但可以保护碲镉汞表面,还可以提高入射光的透过率,从而起到提高探测器量子效率的作用.增透膜系设计可分为三类:规整设计、非规整设计和非均匀膜设计,在设计宽谱增透膜系时,现一般选用非规整膜系设计,即选择合适的薄膜材料并给定初始膜系,再利用计算软件对膜系进行优化.在 $0.4 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 波段可选的增透膜材料有很多,常用高折射率材料为 ZnS 、 ZnSe ,常用的低折射率材料一般选氟化物,主要包括氟化钽、氟化镁、氟化铈等,其中氟化钽具有放射性,一般不再使用,而氟化铈增透范围广从可见到长波红外 $0.4 \sim 12 \mu\text{m}$.本文选 ZnS 作为高折射率材料, YF_3 作为低折射率材料,对可见近红外背照射碲镉汞焦平面器件的增透膜进行设计,两增透材料折射率分别取自文献[13-15].

除了考虑膜系的光学特性,还要考虑薄膜的机械牢固度和化学稳定性等,所以在膜系设计时还要注意两点:1) 单层薄膜不宜过厚,以免应力过大导致龟裂;2) 薄膜层数不宜过多,减小生长难度.在增透膜系的数值计算中分别采用样品#02和样品#03的光学常数,作为 $0.4 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 和 $0.4 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 响应波段碲镉汞外延材料的光学常数值.

2.1 $0.4 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 宽谱增透膜系设计

采用样品#02的光学常数,作为响应波段 $0.4 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 碲镉汞外延材料(Sub)的光学常数值. ZnS 高折射率材料(H), YF_3 低折射率材料(L),利用TFC膜系设计软件对膜系结构进行了优化,并与常用单层 ZnS 增透膜结构做对比,如图5所示.入射光参考波长为 1000 nm ,其中两层增透膜系 $\text{Sub}/1.158 \text{ H}/0.575 \text{ L}$,平均透过率约为 92.28% ;四层增透膜系 $\text{Sub}/0.532 \text{ H}/0.204 \text{ L}/0.223 \text{ H}/0.686 \text{ L}$,平均透过率约为 94.30% ,单层 ZnS 增透膜的平均透过率约为 86.02% .相比单层 ZnS 增透膜,两层增透或四层增透膜系的透过率有明显提升,能显著提高器件的量子效率.

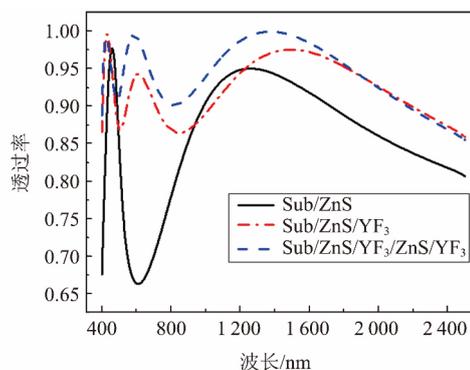


图5 响应波段 $0.4 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 的不同增透膜系透过率对比

Fig.5 Transmittance contrast of different antireflection coatings in response band $0.4 \sim 2.5 \mu\text{m}$

2.2 $0.4 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 宽谱增透膜系设计

采用样品#03的光学常数,作为响应波段 $0.4 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 碲镉汞外延材料(Subb)的光学常数值. ZnS 高折射率材料(H), YF_3 低折射率材料(L),利用TFC膜系设计软件对膜系结构进行了优化,并与常用单层 ZnS 增透膜结构做对比,如图6所示.入射光参考波长为 800 nm ,其中两层增透膜系 $\text{Subb}/0.59 \text{ H}/0.80 \text{ L}$,平均透过率约为 95.32% ;四层增透膜系 $\text{Subb}/0.734 \text{ H}/0.302 \text{ L}/0.285 \text{ H}/0.886 \text{ L}$,平均透过率约为 96.23% ,而单层 ZnS 增透膜的平均透过

率约为 86.58%。相比单层 ZnS 增透膜, 两层增透和四层增透膜系的透过率有明显提升, 能显著提高器件的量子效率。

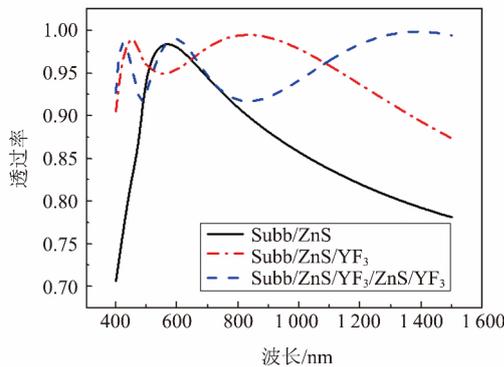


图 6 响应波段 0.4 ~ 1.5 μm 的不同增透膜系透过率对比

Fig. 6 Transmittance contrast of different antireflection coatings in response band 0.4 ~ 1.5 μm

从上面针对不同响应波段的增透膜系计算值可以看出, 随着增透膜层数的增加, 透过率得到了显著提高, 但如果增透膜层数继续增加, 增透效果增加不明显且制备难度明显增强, 工艺不易控制。此外, 增透膜的制备工艺不同, 薄膜的折射率也有一定变化, 下一步准备通过实验对设计的增透膜系进行验证。

3 结论

利用椭圆偏振光谱和反射光谱, 研究并获得了室温下高组分碲镉汞外延材料在可见近红外波段的光学常数, 对于组分为 0.44 的碲镉汞材料, 其在 0.4 ~ 1.6 μm 波段的光学常数值与常用经验公式的计算值相比, 相差较大, 常用的碲镉汞光学常数经验计算公式在可见近红外波段不再适用。

利用 TFC 膜系设计软件, 结合实测高组分碲镉汞外延材料的光学常数值, 针对响应波段分别为 0.4 ~ 2.5 μm 和 0.4 ~ 1.5 μm 的背入射可见近红外碲镉汞焦平面器件, 设计了多层增透膜系, 平均透过率高于 90%。研究结果对碲镉汞红外探测器去衬底后, 判断器件在可见光近红外波段的性能具有重要

的参考意义, 而且高组分碲镉汞外延材料可见近红外波段光学常数值测定对器件响应光谱的仿真计算也非常必要。

References

- [1] Ramachandran B., Justice C O., Abrams M J. *Land Remote Sensing and Global Environmental Change* [M]. New York: Springer 2011: 59-82.
- [2] Antoni Rogalski. Progress in focal plane array technologies [J]. *Progress in Quantum Electronics*, 2012, **36**: 342-473.
- [3] Starr W J. Analysis of Slewing and Attitude Determination Requirements for CTEX [R]. Ohio: Air Force Institute of Technology 2010.
- [4] Leroy C., Fieque B., Jamin N., et al. SWIR space detectors and future developments at SOFRADIR [C]. *Proc of SPIE* 2013 **8889**: 8889A-1-8889A-13.
- [5] Manesse A. B., Jamin N., Delannoy A., et al. Space activity and programs at SOFRADIR [C]. *Proc of SPIE*, 2016, **10000**: 10000N-1-10000N-19.
- [6] D' Souza A I., Robinson E W., Stapelbroek, M G., et al. Visible to SWIR Response of HgCdTe HDVIP Detectors [C]. *Proc of SPIE* 2009 **7298**: 72981X-1-72981X-7.
- [7] Chorier P., Tribolet P., Destefanis G. From visible to infrared, a new detector approach [C]. *Proc of SPIE*, 2006, **6206**: 620601-1-620601-12.
- [8] Hougen C. A. Model for infrared absorption and transmission of liquid-phase epitaxy HgCdTe [J]. *Journal of Applied Physics*, 1989, **66**(8): 3763-3766.
- [9] Chu J H., Mi Z Y., Tang D Y. Band-to-band optical absorption in narrow-gap $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ semiconductors [J]. *Journal of Applied Physics*, 1992, **71**(8): 3955-3961.
- [10] Moazzami K., Phillips J., Lee D., et al. Detailed Study of above bandgap optical absorption in HgCdTe [J]. *Journal of Electronic Material* 2005, **34**(6): 773-778.
- [11] Mouzali S., Lefebvre S., Rommeluère S., et al. Prediction of HgCdTe spectral inhomogeneities based on optical and material properties [J]. *Infrared Physics and Technology*, 2015 **71**: 356-362.
- [12] Leveque G., Renard-Villachon Y. Determination of optical constants of thin films from reflectance spectra [J]. *Applied Optics*, 1990 **29**: 3207-3212.
- [13] Edward D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids* [M]. New York: Academic Press, 1997: 611-613.
- [14] Mary Debenham. Refractive indices of zinc sulfide in the 0.405-13 μm wavelength range [J]. *Applied optics*, 1984 **23**(14): 2238-2239.
- [15] Bezuidenhout D F., Clarke K D. The optical properties of YF_3 Films [J]. *Thin Solid Films*, 1987 **155**: 17-30.