

(12)

近中红外探测器增透研究*

杨天河 沈 军 张会林 张勤远 王 珏

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海, 200092)

张勤远

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 200083)

TN215

摘要 为提高以 GaAs 为基底的中红外探测器的综合性能, 从理论上验证了在 GaAs 基底上镀 TiO₂ sol-gel 纳米颗粒膜能够较大幅度地提高 GaAs 红外透过率, 并在实验中获得适合于镀膜的稳定 TiO₂ 纳米颗粒溶胶, 有效控制镀膜工艺参数, 在 GaAs 基底上成功地镀上了合适的 TiO₂ sol-gel 膜, 实现了增透效果, 在 2.5~6.0μm 波段内, 透射比的最大值由未镀膜前的 56% 提高到镀膜后的 94%。

关键词 红外探测器, 增透, sol-gel 膜, 纳米 TiO₂

近中红外

引言

目前, 红外探测器在商业应用方面已有较多的报道, 如智能车辆-高速公路系统、红外探测雾气的自动系统、轮胎缺陷监测器、光谱仪、入侵监测器、医学(癌细胞的光谱分析)等^[1~3]。然而, 由于各种因素的干扰, 随距离的增加, 红外信息会因散射和吸收损失, 使到达探测器件的信息较弱, 并且, 由于探测器材料较大的折射率, 使其与环境的接触界面对所探测的信息产生反射, 较大地降低了器件的量子效率。因此, 对红外探测器入射面进行增透处理, 优化器件结构, 提高量子效率, 是提高器件综合性能的重要途径。

与传统的镀膜工艺相比, 溶胶-凝胶法具有成膜温度低、工艺简单、适合于大尺寸、不规则的器件表面的涂膜、膜层微结构可控、折射率可调等特点^[4~7]。因此, 采用溶胶-凝胶工艺镀膜是解决中红外探测器的增透技术的一条新型有效的途径。

1 理论计算与模拟

根据经典的薄膜光学理论^[8~9], 对于单层光学增透薄膜的光学参数要求为

$$n_1 d_1 = \frac{\lambda}{4}; n_1 = \sqrt{n_0 n_{\omega 0}}$$

其中, n_0 、 $n_{\omega 0}$ 和 n_1 分别为入射介质、基底和薄膜的折射率, d_1 为薄膜厚度, λ 为入射光中心波长。若 $n_{\omega 0} = 3.3$, 在未镀膜的情况下, 其在空气($n_0 = 1.0$)中的表面的射率约为 28.6%。为满足光学增透的要求, 薄膜的最佳折射率 n_1 约为 1.84。

计算单个表面的透射比光谱, 膜层折射率取实验值 1.88 和 1.77, 空气折射率 $n_0 = 1.0$,

* 国家 863 高技术项目和自然科学基金(编号 59802007)资助项目
稿件收到日期 1999-01-18, 修改稿收到日期 1999-06-03

GaAs 折射率 $n_{\text{GaAs}} = 3.3$, 在波长 $2000 \sim 6000 \text{nm}$ 之间, 通过自编程序计算薄膜的透射比随波长的变化曲线。

图 1(a) 给出了未镀膜和镀有 TiO_2 纳米颗粒膜的 GaAs 材料透射比特性, 理论计算表明, 未镀膜的 GaAs 衬底对入射光的透射比只有 0.7139, 而涂有膜厚分别为 500nm 和 400nm 的 TiO_2 膜的样品, 在中心波长位置(3750nm 和 3000nm)的透射比接近 1.0。在 $2000 \sim 6000 \text{nm}$ 波长范围内, 透射比平均值分别为 0.9139 和 0.9009。

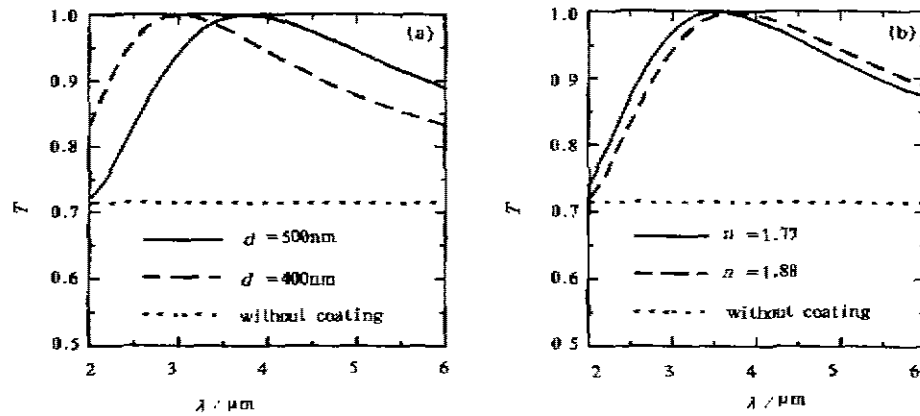


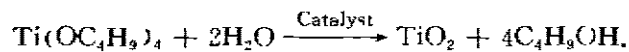
图 1 GaAs 基底上 TiO_2 薄膜的透射比光谱
Fig. 1 Transmittance spectra of TiO_2 coating on GaAs

图 1(b) 给出了涂有厚度为 500nm 的不同折射率的 TiO_2 纳米颗粒膜的透射比特性曲线。由图可知, 折射率为 1.88 时, 透射比的峰值为 0.9993, 平均值为 0.9139; 而折射率为 1.77 时, 透射比的峰值为 0.9988, 平均值为 0.9128, 两者的峰位有所移动。由理论计算模拟可知, 为了达到对特定波段的最大透射比, 可通过改变薄膜的厚度和优化折射率来实现。

2 实验

2.1 TiO_2 溶胶及其薄膜制备

以钛酸正丁酯为溶胶-凝胶前驱体, 醋酸为催化剂, 加入适量的有机溶剂、水和添加剂, 进行水解和缩聚反应:



采用提拉法 (dip-coating) 进行镀膜, 并采用多种方法控制薄膜的厚度, 以满足增透膜的光学要求。

2.2 薄膜参数及物性的测量

薄膜的厚度用椭圆仪结合台阶仪进行测量, 用紫外-可见波段和近红外波段连续光谱的椭圆仪测量薄膜的折射率 n 和消光系数 k 。用 SEM (Cambridge S360) 观测薄膜形貌特征及结构。用傅里叶红外光谱仪 (FTS-400) 测量基底和薄膜的红外透射比。

3 结果与讨论

3.1 薄膜物性及形貌特征

实验表明,随着后处理时间的延长(见表1),TiO₂ 纳米颗粒膜厚度呈减小趋势,折射率则有所提高,薄膜致密化。

表1 膜厚度及折射率随后处理时间的变化

Table 1 The variation of thickness and refractive index of coating with baking time

| 时间(min) | 0 | 30 | 60 | 90 | 300 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 膜厚(nm) | 155.7 | 129.7 | 130.5 | 121.8 | 117.6 |
| 折射率 | 1.82 | 1.85 | 1.87 | 1.87 | 1.88 |

用紫外-可见和红外波段的连续光谱测量,获得薄膜的折射率与消光系数如图2(a)和(b)所示,薄膜在紫外(<350nm)区域有吸收($k \neq 0$),而在可见、近红外和中红外区域则是透明的($k \approx 0$). 因此,TiO₂ 纳米颗粒膜用于近中红外探测器的增透是可行的。

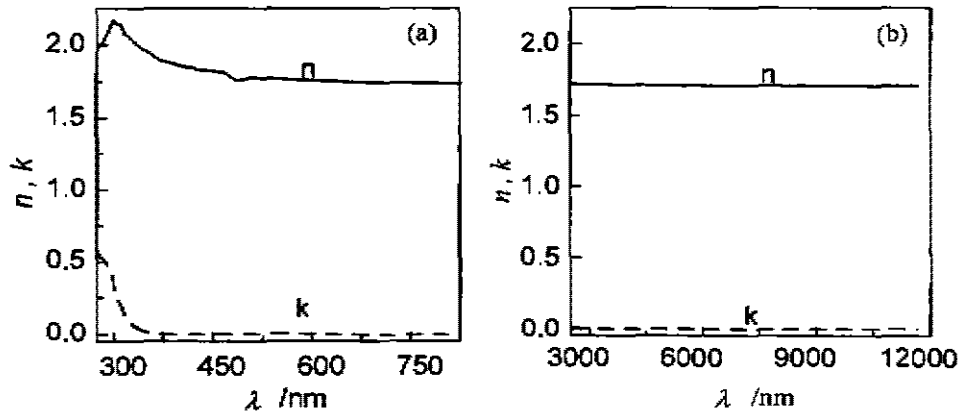


图2 TiO₂ 薄膜光学常数 n 和 k 的光谱
Fig. 2 Spectra of optical constants n and k of TiO₂ coating

如图3所示,SEM 测量结果表明,在GaAs 衬底上镀 TiO₂ 纳米颗粒膜,膜层非常均匀,无细小裂纹。

3.2 光学性质

图4给出了镀有 TiO₂ 膜的 GaAs 样品透射比的实验数据与理论计算结果,在 2~6 μ m 波长范围内,未镀膜的 GaAs 基底,最大透射比为 0.56,曲线较平坦;对于镀了 TiO₂ 膜的样品(厚度约为 400nm),最大透射比为 0.94. 在 3~5 μ m 波段,对于 GaAs 基底,镀有 TiO₂ 膜 GaAs 样品,透射比明显高于未镀膜样品,实验值与理论值的趋势基本吻合,实现了红外增透的目的。

实验值与理论值存在差异的原因是:(1) 薄膜光学常数(折射率和厚度)与理论值有差

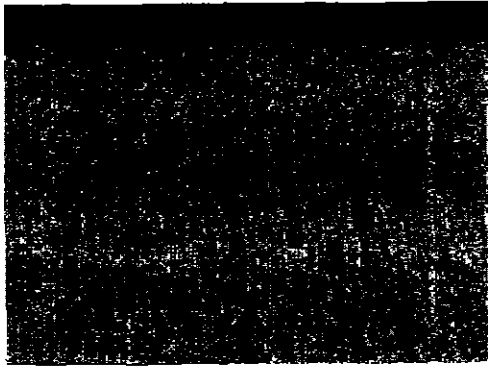


图3 TiO₂薄膜的SEM照片
Fig. 3 SEM photo of TiO₂ coating

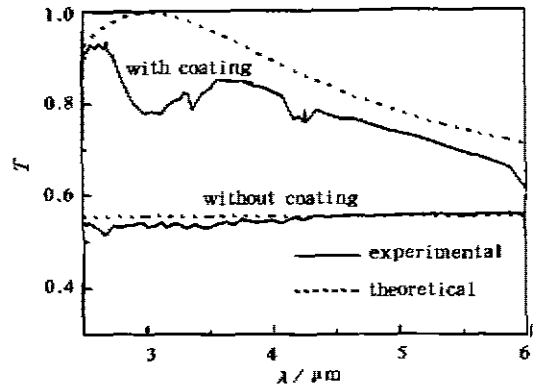


图4 GaAs和TiO₂薄膜的透射光谱
Fig. 4 Transmittance of GaAs and TiO₂ coating

异;(2)在镀膜过程中引入灰尘,沾污了薄膜,并可能在沾污物边出现开裂等,对入射光产生散射和吸收;(3)薄膜中含有大量的羟基OH、有机成分等杂质,它们对红外波段的吸收使透射比降低.提高环境的超净程度,则可获得表面均匀、光学性质良好的增透膜.

图中在3.0 μm 附近较强的吸收峰,属OH振动引起,随着薄膜的进一步老化,这一峰值逐渐减小;4.2 μm 附近的吸收峰由环境中的二氧化碳引起;6.0 μm 附近的吸收峰,是由于薄膜中含有大量的羟基、有机成分等杂质的缘故.

4 小结

针对红外探测器近中红外区域增透的需求,研究了GaAs表面sol-gel TiO₂纳米颗粒膜的制备及性质,有效地控制了薄膜的厚度和折射率,实现了在3~5 μm 波段的增透效果,使GaAs基底的透射比的最大值由未镀膜的0.56提高到镀膜后的0.94.

REFERENCES

- 1 David P Leech, Ivars Gutmanis. The U. S. infrared detector industry; prospects for commercial diversification. *SPIE*, 1992, **1683**: 2—12
- 2 Wolliam L Wolfe. Commercial infrared—some prospects. *SPIE*, 1994, **2269**: 53—60
- 3 Gary G Gimmetad, Rick Deaver. IR fog detection to improve highway safety. *Photonics Spectra*, 1995, **29**(1): 20
- 4 Brinker C J, Hurd A J, Schunk P R, et al. Review of sol-gel thin film formation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992, **147&148**: 424—436
- 5 Bulent E Yoldas. Process induced variations in sol-gel derived oxide coatings. *SPIE*, 1990, Vol. **1328**: 296—306
- 6 SHEN Jun, WENG Zhi-Nong, ZHANG Yu-Long, et al. Preparation of TiO₂ nanoparticle thin film with sol-gel process. *SPIE*, 1998, **3175**: 240—243
- 7 ZHOU Ming, MENG Guang-Yao, PENG Ding-Kun. Chemical of sol-gel process and new inorganic material. *Materials Science & Engineering* (周明,孟广耀,彭定坤.溶胶—凝胶过程化学和无机新材

- 料,材料科学与工程), 1991,35: 8- 14
- 8 KANG Jin-Fa, ZHENG Quan. *Optics of Thin Film*. Shanghai: Publishing House Shanghai Science & Technology (康晋发,郑权.应用光学薄膜,上海:上海科学技术出版社), 1984, 41—48, 115—120
- 9 Liddell H M. *Computer-aided Techniques for the Design of Multilayer Filters*. Bristol: Adam Hilaer Ltd, 1981

ANTI-REFLECTIVE COATINGS USED IN NEAR-INFRARED AND MID-INFARED DETECTORS *

YANG Tian-He SHEN Jun ZHANG Hui-Lin ZHANG Qin-Yuan WANG Jue

(Poh Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

ZHANG Qin-Yao

(Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract In GaAs based infrared detectors, a considerable part of the incident light will be reflected at the incident surface, this may decrease the detector's sensitivity. In order to improve the sensitivity of the detector, an anti-reflective coating was used to reduce such reflection. In this paper a stable solution of TiO_2 nanometer particales was prepared by sol-gel method and then used to coat the GaAs substrate. The optical parameters of the coating were successfully controlled, and it was proved that the coating can greatly improve the transmittance of the infrared ray, just as the result of theoretical calculation. In the 2.5—6.0 μm waveband, the maximum transmittance of GaAs substrate is 56%, while that of GaAs with nanostructured TiO_2 coating is increased to 94%.

Key words infrared detector, anti-reflection, sol-gel coating, nanostructured TiO_2 .

* The project supported by State 863 High Technology Plan and National Natural Science Foundation of China
Received 1999-01-18, revised 1999-06-03