

高真空低温下红外探测器窗口吸附物的分析

刘大福, 黄杨程, 吴礼刚, 龚 玮, 徐国森, 龚海梅

(中国科学院 上海技术物理研究所 传感技术国家重点实验室, 上海 200083)

摘要: 利用 X 射线光电子能谱、红外喇曼反射谱和红外透射谱, 研究了在超高真空环境下, 红外探测器在电老化一段时间后, 其表面镀 ZnS 的 Ge 窗口材料表面的变化情况。对比电老化前后的两种探测器窗口的实验结果, 表明探测器窗口上的吸附物可能来自真空腔内的易放气部件, 如连接导线的外皮。

关键词: ZnS; XPS; 红外透射谱; 红外探测器

中图分类号: O484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2276(2005)01-0011-04

Property analysis of window sorbate of infrared detector working at ultralow temperature in ultravacuum

LIU Da-fu, HUANG Yang-cheng, WU Li-gang, GONG Wei, XU Guo-sen, GONG Hai-mei

(State Key Laboratories of Transducer Technology, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: XPS, Raman spectrum and infrared transmittance spectrum were used to study the surface of Ge window on infrared detector, which was electron-aged in ultravacuum after some time. And Ge window was covered with a thin film of ZnS. Comparing the experimental result of the detector window of non-electron aged with the result of the one after electron aged, it is shown that the sorbate of detector window perhaps comes from easily deflating parts in vacuum chamber, such as connection wires' coats.

Key words: ZnS; XPS; Infrared transmittance spectrum; Infrared detector

0 引言

红外探测器的工作环境中, 难免存在各种污染源, 如连接导线等材料的内部气体、油脂和胶等, 这些都有可能对探测器窗口造成污染, 使探测器窗口材料表面吸附一层沾污物。随着窗口表面吸附量的增加, 窗口材料的光学效率会下降, 进而影响探测器的性能。通过研究超高真空、深低温环境下红外探测器窗口表面的变化, 可以为分析红外探测器在空间应用中

的可靠性提供一定的技术信息。

电老化是预测、保证探测器可靠性, 剔除具有潜在缺陷探测器的一个必要手段。电老化时探测器被放置在一个温度为 100 K 的超高真空 (1.33×10^{-6} Pa) 环境中, 器件至容器壁的引线为聚四氟乙烯包皮铜线, 共 100 多根, 每根长约 30 cm。老化过程中器件通一恒定电流。经 60 天的电老化后, 在取出的探测器窗口表面观察到了一层吸附物质。相对探测器实际工作环境而言, 老化环境要好一些。因为环境简单, 时间也相

对较短。为了确定探测器窗口表面污染物来源,通过 X 射线光电子能谱(XPS)对老化前后的探测器窗口表面吸附物的化学成分及可能的价态进行了分析,另外对红外喇曼反射谱和红外透射谱进行了实验,研究了红外谱段老化前后探测器窗口的变化。

1 实验

1.1 实验样品

实验样品取自碲镉汞红外探测器窗口,器件窗口材料为锗,厚度为 1.0 mm 左右。为增加窗口材料表面的抗反射性能,在锗的上下表面各镀了一层 10 μm 左右的硫化锌增透膜。为了便于对比,选取一个未经电老化的窗口和一个经 60 天电老化后的窗口作为样品。图 1 和图 2 分别为老化前后探测器窗口的表面。

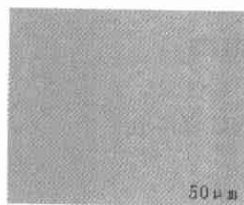


图 1 未经老化试验的样品表面

Fig.1 Surface of the ZnS film of non-electron aged

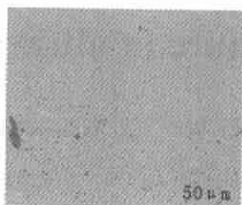


图 2 经电老化后的样品表面

Fig.2 Surface of the ZnS film after electron aged

1.2 XPS 能谱实验

采用英国 VG Scientific XR5 型 XPS 能谱仪,真空度为 6×10^{-7} Pa,采用 Mg 标准源为 $K\alpha$ 线(能量为 1253.6 eV),靶功率 300 W,通过能 20 eV。样品导电性差异采用其表面吸附的 C 元素 C_{1s} 峰(电子束缚能为 284.6 eV)进行修正。

1.3 喇曼谱实验

喇曼谱实验是在 Jobin Yvon LabRam-INFINITY 显微喇曼光谱仪上进行的,激发光为 Ar^+ 激光的 514.5 nm 线。采用背散射的几何配置,激发光入射方向垂直于样品表面。

1.4 红外透射谱实验

红外透射谱仪是 DIGILAB 的 FTS 3500 型中长波红外透射谱仪器,信号采集软件采用 WinIR-Pro。入射光垂直于样品表面,扫描次数 32 次,光谱分辨率 4 cm^{-1} 。

2 结果和讨论

图 3 为红外探测器电老化结构示意图,电老化系

统的真空部分由三级真空泵组成,分别是机械泵、分子

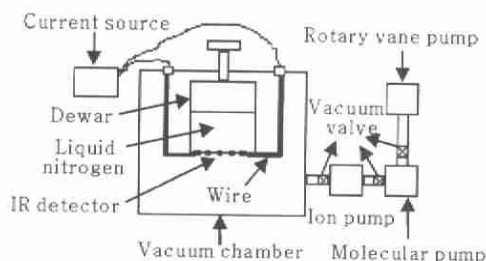


图 3 红外探测器电老化结构示意图

Fig.3 Structure profile of electron aged for IR detectors

泵和离子泵;泵之间通过真空阀门连接。结合窗口表面的观察结果,可以排除离子泵对探测器窗口表面污染的可能性,表明探测器窗口表面的吸附物主要来自真空腔内的易放气部件——连接导线。

图 4 是老化前后探测器窗口表面的 XPS 图,从图中可以看到样品表面各元素的 XPS 峰。表 1 和表 2 分别为老化前后窗口表面的 XPS 各谱线结果,表 3 为用 Zn 元素含量归一化后的结果。

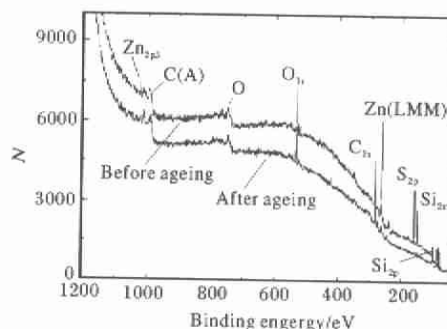


图 4 老化前后探测器窗口的 XPS 谱

Fig.4 XPS spectrum of the ZnS film on IR-windows

从 XPS 实验手册^[1]可知,ZnS 中的 $\text{Zn}_{2p_{3/2}}$ 的结合能为 1022.0 eV, S_{2p} 的结合能为 164.0 eV,对比表 1 和表 2,可看出老化前后 Zn 和 S 元素的价态和原子百分比基本没有变化,可以得知 Zn 和 S 主要以 ZnS 形式存在,Zn、S 原子的原子数比偏离 1:1,是 ZnS 的表面重构及 ZnS 薄膜表面 S 原子在外层造成的误差^[2]。两种样品的 O 元素结合能都是 532.0 eV, $-\text{OH}$ 中 O_{1s} 的结合能为 532.0 eV^[3], $\text{C}=\text{O}$ 中 O_{1s} 的结合能为 531.9 eV^[4],因此可以推断 O 元素主要存在于 C、H 和 O 组成的有机物中。另外,经 60 天电老化后,样品表面的 C 和 O 元素含量的增加比较明显,从表 3 的归一化结果可以看出,C 元素含量增加了近 3 倍,O 元素增加了 2 倍多。

表 1 老化前探测器窗口的 XPS 结果
Tab.1 XPS results of the ZnS film on IR-window before electron-aged

	Binging energy/eV	Pk area	FWHM	Norm area	[AT]%
Zn _{2p_{3/2}}	1022.1	6341.466	1.400	19.65075	0.889
O _{1s}	532.0	45594.680	1.800	577.21564	26.104
C _{1s}	284.6	46171.535	1.800	1330.29626	60.160
S _{2p}	161.7	6636.721	2.200	83.37003	3.770
Si _{2p}	102.0	8205.516	1.800	200.71414	9.077

表 2 老化后的探测器窗口的 XPS 结果
Tab.2 XPS results of the ZnS film on IR-window after electron-aged

	Binging energy/eV	Pk area	FWHM	Norm area	[AT]%
Zn _{2p_{3/2}}	1022.0	2653.249	1.200	8.21455	0.371
O _{1s}	532.0	43251.129	2.000	547.35590	24.703
C _{1s}	284.6	51005.254	1.800	1469.18457	66.307
S _{2p}	162.0	2713.460	2.000	34.08472	1.538
Si _{2p}	101.9	6416.019	1.800	156.90041	7.081

表 3 老化前后 Ge 窗口表面元素原子比 (取 Zn 为 1)

Tab.3 Zn atom normalized result of the ZnS film on IR-window non-electron aged and after electron aged

	Before aged	Aged for 60 days
Zn _{2p_{3/2}}	1	1
O _{1s}	29.36	66.58
C _{1s}	67.67	178.73
S _{2p}	4.24	4.15
Si _{2p}	10.21	19.09

图 5 是老化前后探测器窗口表面的喇曼反射谱,从图中可以看出,老化后窗口表面的碳原子含量明显增加。表明老化过程中窗口表面吸附了一层含碳的物质,验证了经 XPS 实验得到的 C 元素在老化后明显增加的结论。电老化是在高真空环境中进行的,外部连接到真空室的主要是离子泵,离子泵对样品污染的可能性很小,表面观察结果(图 1、图 2)也验证了这一点。因

此真空室内部潜在的污染源有连接导线和抽真空前真空室内的空气成分。

图 6 是老化前后探测器窗口的红外透射谱,从图中可以看出,吸附物对老化前后的红外透射谱没有明显的影响,两条谱线几乎重合。这是因为样品表面吸附的物质比较稀薄,“阻挡”不了红外光线的透过,对于表面吸附物质较少的样品不适合采用红外透射(吸收)谱进行分析。

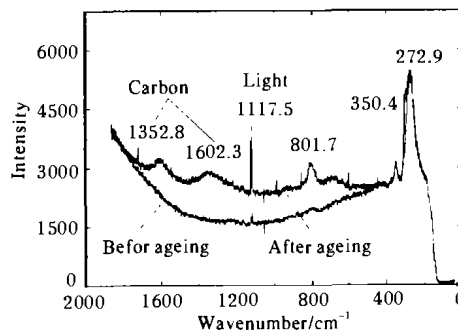


图 5 老化前后探测器窗口表面的喇曼反射谱
Fig.5 Roman reflectance spectrum of the ZnS film on IR-window

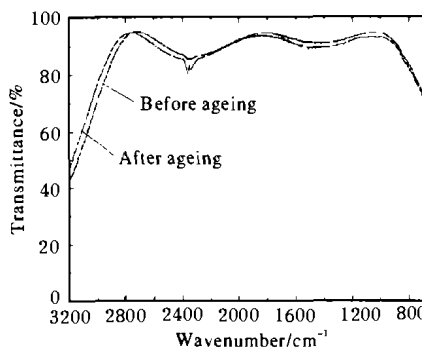


图 6 老化前后探测器窗口的红外透射谱
Fig.6 IR transmittance spectrum of the ZnS film on IR-windows

3 结论

对比老化前后两种探测器窗口的实验结果,经老化一段时间后,样品表面的 ZnS 物质没有发生化学变化,吸附的物质成分以 C、O 和 H 为主。分析表明吸附物可能来自真空腔内易放气部件——连接导线,确切的结论还需要更细致的工作来验证。对于样品表面吸附的物质较少的情况不适合用红外吸收谱进行分析。

致谢 感谢上海技术物理研究所朱三根高级工程师在老化系统结构分析中给予的帮助,感谢李志峰研究员在喇曼测试分析中给予的帮助和建议。

参考文献:

- [1] Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy[M].USA: Perkin-Elmer Corporation, 1994.
- [2] 周咏东,方家熊,李言谨,等. ZnS 薄膜的溅射沉积及其 XPS 研究[J].无机材料学报,2000,15(6): 1127-1130.
- [3] LIM A S, ATRENS A. ESCA studies of nitrogen-containing stainless steels[J].Applied Physics A, 1990, 51(4): 411-418.
- [4] BOU M,Matin J M,TH LE Mogne. Chemistry of the interface between Aluminium and polyethylenephthalate by XPS[J].Applied Surface Science,1991,47(2):149-161.

书 讯

《正交偏振激光原理》简介

《正交偏振激光原理》由清华大学张书练教授著,于 2004 年 12 月由清华大学出版社出版。该书是一部关于激光与偏振的专著,可供国内外从事激光教学和研究的教师、科技人员,科技管理人员,研究生和大专院校本科学生阅读,也可供其他行业的科技工作者参考。

第 1 章概括了激光原理的基本内容,作为以下各章展开的基础。

第 2 章介绍了塞曼激光和四频环形激光器的原理,它们输出正交圆(或线)偏振激光。

第 3 章介绍了已有教科书和专著中还未提及(或提及但没能展开)的激光实验、现象、理论分析及其应用新知识,是对现有激光书籍的补充和发展。在激光物理和激光器件方面,介绍了各种量子光学现象(晶体石英双折射、方解石双折射、应力(光弹)双折射、电光双折射、塞曼、法拉第磁光等效应),使气体、Nd:YAG 微片、半导体等激光器的一个频率变成频差可调的两个正交线偏振频率,其差可以是 1 MHz 到几百兆赫兹乃至几千兆赫兹。

第 4 章介绍了与第 3 章原理对应的一系列正交偏振激光器的结构及设计,包括双折射双频激光器、等间隔频率分裂超短腔长 He-Ne 激光器、双折射-塞曼双频激光器、LD 泵浦双折射可调谐巨大频差 Nd:YAG 激光器。

第 5 章从激光现象方面介绍了强烈模竞争或中度模竞争之间的转换、此转换临界值的确定,两个频率之一因竞争由振荡到熄灭或相反的全过程,激光器输出四种偏振状态;频率差和光强调谐曲线的测量;腔内石英晶体旋光性造成激光偏振面的旋转;正交偏振激光回馈自混合干涉中两个频率的相互抑制,强度转移,双折射外腔回馈引入条纹倍频现象;单频振荡的正交偏振激光器腔调谐中的偏振跳变和光徊滞;正交偏振外腔回馈中的偏振跳变;LD 泵浦微片 Nd:YAG 激光器的回馈等。

第 6 章在激光器应用方面,传统的精密计量视激光器仅为一个光源,本书则是利用正交偏振激光器的内部特性,激光器自身就是传感器。量程 15 mm,分辨率 79 nm,有溯源到光波长的功能的激光器自身就是传感器的位移传感器,还包括位移(激光自传感和回馈干涉)、波片位相延迟、压力(强)、位移、振动、角度和磁场测量等。

全书共 26.5 万字,228 页,定价 68 元。有需求者可从当地新华书店购买,或与清华大学出版社联系,联系电话:(010)62776969;电子信箱:zhangql@tup.tsinghua.edu.cn。