

文章编号 1004-924X(2009)09-2106-06

基于 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 的成像器件 紫外增强薄膜制备及表征

倪争技, 刘 猛, 张大伟, 黄元申, 庄松林

(上海理工大学 上海市现代光学系统重点实验室, 上海 200093)

摘要: 在 CCD、CMOS 等硅基光电成像器件的光敏面镀下变频薄膜将紫外波段的光变为可见波段的光, 可实现 CCD、CMOS 等硅基光电成像器件的紫外响应。考虑 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 粒子直径小, 稳定性好, 荧光量子效率高等优点, 本文用“旋涂法”在石英基底上生成 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 紫外增强薄膜, 并对其透射光谱、吸收光谱、激发光谱与发射光谱等光学性质进行分析。实验测得薄膜在 300 nm 以下透过率极低并具有很强的吸收, 在 300 nm 以上透过率很高且吸收很弱; 激发峰在 260 nm, 发射峰在 525 nm, 可以实现将紫外光转化为可见光。分析了 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 薄膜的均匀性、厚度、稳定性等物理性质对其变频性能的影响。实验结果表明, 利用 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 薄膜可以有效增强 CCD 等光电器件的紫外响应, 实现光电器件的紫外探测。

关键词: 成像器件; 紫外响应; $Zn_2SiO_4 : Mn$ 薄膜

中图分类号: O484.1 **文献标识码:** A

Preparation and analysis of UV-enhanced $Zn_2SiO_4 : Mn$ films for image sensors

NI Zheng-ji, LIU Meng, ZHANG Da-wei, HUANG Yuan-shen, ZHUANG Song-lin

(*Shanghai Key Laboratory of Modern Optics System,*

University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: In order to enhance the UV-response of CCD & CMOS detectors, $Zn_2SiO_4 : Mn$ phosphor with the properties of small particle sizes, well-stabilizing and high-luminescence quantum efficiencies was chosen as a film material to be coated on the surface of a CCD or a CMOS. The $Zn_2SiO_4 : Mn$ thin-film on quartz substrates was prepared by the spin-coated method. The transmission spectrum, absorption spectrum, excitation and emission spectra of the $Zn_2SiO_4 : Mn$ thin-film were measured. The results indicate that the thin-film has stable low transmission and high absorptivity when the waveband of illuminated light is less than 300 nm. Moreover, the excitation peak of the film is 260 nm and the emission peak is 525 nm, which is at the sensitive respond band of the CCD. Meanwhile, this experiment analyzed the effects of the thickness, smoothness and stability of the $Zn_2SiO_4 : Mn$ thin-film on the frequency properties, the results show that the $Zn_2SiO_4 : Mn$ thin-film is a kind of nice

收稿日期: 2008-09-02; 修订日期: 2008-10-23.

基金项目: 国家科技部支撑计划资助项目 (No. 2006BAK03A03); 上海市科委资助项目 (No. 07DZ22026, No. 08530707400, No. 08ZR1415400, No. 08DZ2272800)

thin-film which can be used to enhance UV-response of CCD & CMOS detectors.

Key words: imaging sensor; UV-response; $Zn_2SiO_4:Mn$ thin-film

1 引言

近年来, CCD、CMOS 等光电成像传感器在数码产品、影像设备、医疗器械、天文探测、军事科学、工业在线检测等领域的应用越来越广泛^[1], 但由于紫外光对 CCD、CMOS 等光电成像传感器的硅基底透射很浅($<2\text{ nm}$), CCD、CMOS 等光电成像器件对紫外波段的光子基本上不响应^[2], 因此, 人们一直在探求使 CCD、CMOS 等光电成像传感器响应紫外的办法。背照式 CCD(BI CCD) 即是其中的一种解决办法。该方法通过减小硅衬底厚度至 $10\sim 15\ \mu\text{m}$, 且使光信号能从背面进入感光区阵列, 从而对 $0.1\sim 1\ 000\ \text{nm}$ 的光子都很灵敏。BI CCD 虽然性能优越, 但制作和装配微米级的硅基片和改装传统 CCD 的生产线却会使成本大大增加, 不便于市场应用与推广。为了增强 CCD、CMOS 等光电成像器件对紫外波段光子的响应, 另一种有效可行的方法是在 CCD、CMOS 等光电成像器件的光敏面镀上一层“紫外-可见”变频薄膜, 即将紫外光转化为可见光^[3], 以使之能穿透 CCD、CMOS 硅基底而被光敏阵列探测到。

近 30 年来, 国内外在紫外增强薄膜方面做了大量的工作。根据紫外增强薄膜所用材料不同, 可将这些薄膜大致分为有机变频膜、无机变频膜和有机金属配价物变频膜。其中有有机变频膜技术已经相对成熟, 但是由于有机材料本身固有的性质, 其在使用时暴露在空气中容易老化变质, 寿命很短^[4]。无机膜和有机金属配价物薄膜分子稳定, 与空气中物质接触不发生化学反应, 使用寿命长。无机薄膜的研究, 在国内鲜有报道; 国外最早报道见于 2003 年。滑铁卢大学的 Wendy A. R. Franks 等研究人员在实验中选取了几种不同的荧光体 QMK58、QBK58 和 United Mineral & Chemical Corp. 的 YS-A 和 YPV-A 以及 Osram Sylvania 的 2212 和 2345, 用甩胶机或一种悬浮颗粒沉淀技术将其沉淀在石英基片上。实验表

明, 最有前景的是一种商业荧光体 (La, Ce, Tb) $PO_4:Ce:Tb$, 其转化效率理论上可达到 86% ($254\ \text{nm}$), 激发峰在 $254\ \text{nm}$, 发射峰在 $546\ \text{nm}$ ^[2]。但目前尚无成熟的无机增强薄膜应用于紫外增强硅基成像器件中。

$Zn_2SiO_4:Mn$ 荧光粉由于其具有粒子直径小、稳定性好、荧光量子效率高等优点, 在无机光致发光器件、LED 照明等领域引起了人们的广泛关注。但 $Zn_2SiO_4:Mn$ 在 CCD、CMOS 光电传感器紫外响应方面的研究和应用国内外却鲜有报道。本文用“旋涂法”制备了 $Zn_2SiO_4:Mn$ 紫外增强薄膜, 并对其可作为 CCD、CMOS 光电传感器紫外响应增强用薄膜的可行性进行了定量的分析。

2 实验与测试

2.1 实验原料与设备

实验所采用的原料为 $Zn_2SiO_4:Mn$ 、硝化棉、丁酯。 $Zn_2SiO_4:Mn$ 是由英国 Photo Technology 公司提供的无机稀土荧光粉, 平均粒子直径为 $7.7\ \mu\text{m}$, 呈白色粉末状, 熔点 $>1\ 500\ ^\circ\text{C}$, CIE 色度坐标 (0.208, 0.704), 余辉时间为中等级 ($1\ \text{ms}\sim 0.1\ \text{s}$)^[5]。硝化棉 (可见纤维素硝酸酯) 分子式为 $[C_6H_7O_2(ONO_2)_a(OH)_{3-a}]_n$, 白色或微黄色棉絮状。丁酯用作有机树脂增塑剂, 分子式为 $(CH_2)_3CH_3PO_4$ 。实验用“溶胶-凝胶”旋转涂膜, 涂膜设备为北京紫微浩阳科技公司生产的 BSE-1016 旋涂机。

2.2 薄膜的制备

(1) 石英基片的清洗

石英基片须依次用甲苯, 乙醇超声清洗至少一遍, 再用去离子水冲洗; 将清洗后的基片放入盐酸中浸泡 5 min; 浸泡后的基片再用去离子水冲洗后用氮气吹干待用。

(2) 溶胶的配制

取适量硝化棉加入洁净的玻璃容器中; 称适

量的 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$ 荧光粉加入硝化棉中;充分搅拌 10 min 制成溶胶。

(3) 旋转镀膜

将洗净的石英基片嵌于镀膜机上,在基片上滴上 2 滴配制好的溶胶;以 $25/3 \text{ r/s}^2$ 加速度启动旋转镀膜机,最后旋转速度达到 5 000 r/min,持续 60 s;以 $-25/3 \text{ r/s}^2$ 加速度制动旋转镀膜机,初步制得薄膜;在制得的初步薄膜上滴上 2 滴丁酯,以 $25/3 \text{ r/s}^2$ 加速度启动旋转镀膜机,最后旋转速度达到 5 000 r/min,持续 60 s;以 $-25/3 \text{ r/s}^2$ 加速度制动旋转镀膜机,取出样品。

(4) 烘烤

将取出的样品立即放入程控电炉(型号: SXL-1002)中进行烘烤,先 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘烤 1 h,再 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘烤 0.5 h。自然冷却后取出样品,制成 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$ 薄膜。

2.3 薄膜性能测试

用上海光谱公司 SP-1702 型紫外可见光谱反射仪测定薄膜的透射光谱和吸收光谱。用卓立汉光 ZLX-PL-I 系列 PL 光致发光光谱测量系统测定薄膜的激发光谱和发射光谱。

3 结果与分析

3.1 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$ 薄膜透射光谱

在自然状态下测量 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$ 薄膜的透射率,图 1 是 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$ 薄膜样品的透射光谱。从图中可以看出,在 $200 \sim 280 \text{ nm}$ 时,薄膜

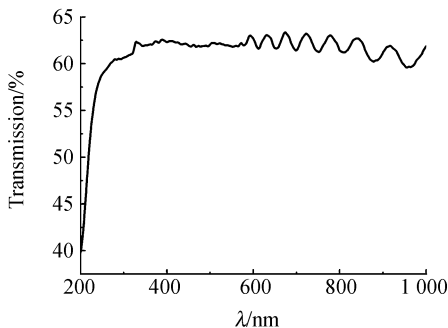


图 1 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$ 薄膜的透射光谱

Fig. 1 Transmission spectrum of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$ thin-film

的透射率很低,且从 200 nm 时的最低值迅速增大,直到 300 nm 基本达到最大值,300 nm 以后基本保持同一透射率水平。说明薄膜确实很难透过紫外光,且对可见光的衰减小,基本符合实际需要的可见光波段透射率要高的要求。

3.2 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$ 薄膜吸收光谱

对 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$ 薄膜的吸收率进行分析,结果如图 2 所示。从图中可知, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$ 薄膜在 $200 \sim 260 \text{ nm}$ 的吸收率较高,在 $>300 \text{ nm}$ 以后,对光的吸收则很微弱,基本满足预期实验目标,即吸收紫外光但较少吸收可见光及红外光,也就是说在增强探测器件紫外响应的同时尽可能小地影响器件在可见波段的响应。

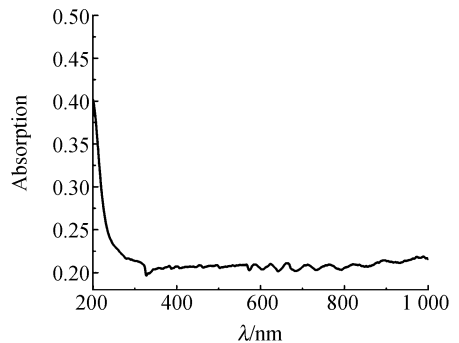


图 2 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$ 薄膜的吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectrum of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$ thin-film

3.3 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$ 薄膜激发光谱

从图 3 样品的激发光谱可知, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$ 薄膜在 $240 \sim 280 \text{ nm}$ 之间有一个很高的激发峰,该激发峰恰好在紫外波段,激发峰值在 260 nm 左右。

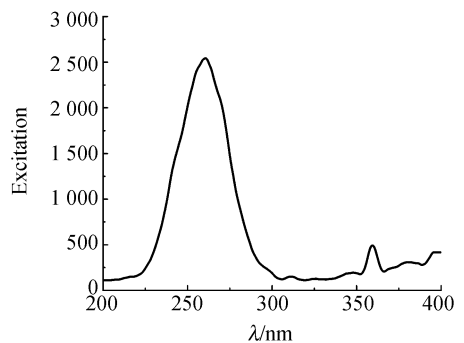


图 3 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$ 薄膜 525 nm 的光致发光激发光谱

Fig. 3 Excitation spectrum of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$ thin-film at 525 nm

3.4 $Zn_2SiO_4:Mn$ 薄膜的发射光谱

图4和图5分别是 $Zn_2SiO_4:Mn$ 薄膜在255、260、265、270、280 nm激发的发射光谱,从图4可以看出, $Zn_2SiO_4:Mn$ 薄膜在255 nm和260 nm激发时的发射峰都是在525 nm处,但是260 nm激发时的发射光强 > 255 nm激发时的发射光强;同样,从图5中也可以看出, $Zn_2SiO_4:Mn$ 薄膜在265、270、280 nm激发时的发射峰位置重合,都在525 nm处;但是在265 nm激发时的发射光强 > 270 nm激发时的发射光强,280 nm激发时的发射光强最弱。从图4图5可以得出, $Zn_2SiO_4:Mn$ 薄膜在250~280 nm的光激发时均能发射出波长在525 nm附近的光,即发射光为可被探测器所探测的绿光^[6]。

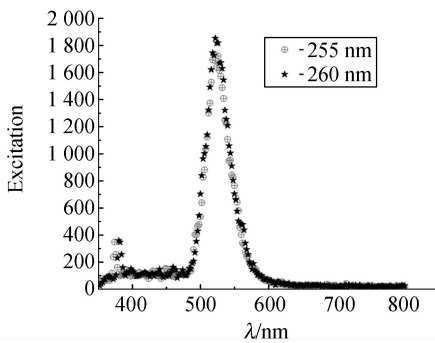


图4 $Zn_2SiO_4:Mn$ 薄膜在255 nm和260 nm激发时的发射光谱

Fig. 4 Emission spectra of $Zn_2SiO_4:Mn$ thin film at $\lambda=255$ nm and 260 nm

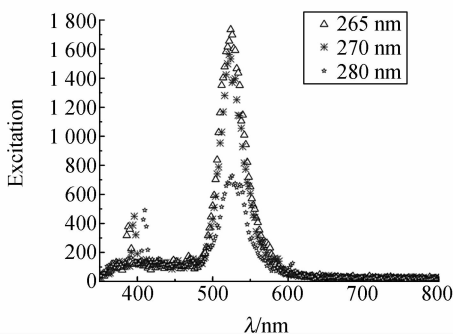


图5 $Zn_2SiO_4:Mn$ 薄膜分别在265、270、280 nm激发时的发射光谱

Fig. 5 Emission spectra of $Zn_2SiO_4:Mn$ thin film at 265, 270 and 280 nm respectively

3.5 $Zn_2SiO_4:Mn$ 薄膜发光机理分析

实验中所用的 $Zn_2SiO_4:Mn$ 荧光粉具有硅

铍石晶体结构^[7],该结构中所有金属离子均处于四配位环境中。 $Mn^{2+}(3D^5)$ 也应占据四配位环境的格位,在 $(3D^5)$ 电子组态内光跃迁不可能获得较高的光输出。在 $Zn_2SiO_4:Mn$ 制备的半掺杂实验中, Mn^{2+} 的激发是通过与 Zn^{2+} 的能量转换来实现的,即 Mn^{2+} 置换了晶格中的 Zn^{2+} 形成连续固溶体,使晶格结构发生了改变,同时 Zn^{2+} 与 Mn^{2+} 能量得到了交换^[8]。所以 Zn_2SiO_4 基质中 Mn^{2+} 在250 nm左右表现出一个较强的激发带,这应该是电荷跃迁时 Mn^{2+} 的 ${}^4T \rightarrow {}^6A$ 发射产生的光输出^[9]。 Mn^{2+} 掺杂的 Zn_2SiO_4 材料的发光过程可以认为是 Zn_2SiO_4 基质吸收光子,电子受激发后有电子价带跃迁到导带后又被缺陷捕获,缺陷与 Mn^{2+} 的激发产生复合释放电子形成荧光^[10-11]。

$Zn_2SiO_4:Mn$ 荧光粉的发射峰值是525 nm,处于 CCD 的光谱响应波段范围。尽管525 nm并不是 CCD 的最灵敏波长,但是考虑到光谱分析和图像传感对探测器的要求^[12],本文对荧光粉的激发波段、发射波段、余辉时间、发光效率等指标进行了综合筛选,选择了 $Zn_2SiO_4:Mn$ 荧光粉作为实验材料。

4 结 论

实验制备的 $Zn_2SiO_4:Mn$ 薄膜显示了较好的发光性能,能吸收300 nm以下的紫外光,发射出的525 nm的绿光,处于 CCD、CMOS 硅基探测器的响应范围内;激发光谱区为240~280 nm,激发峰值处于260 nm左右,发射光谱处于520~560 nm,发射峰值在525 nm处。 $Zn_2SiO_4:Mn$ 薄膜对可见波段和其他波段的光只有很小的吸收,300 nm以上透过率达到70%,没有明显削弱探测器件对其他波段的响应性能。因此实验制备的 $Zn_2SiO_4:Mn$ 薄膜具有增强 CCD、CMOS 等光电成像器件的紫外响应的效果。

影响 $Zn_2SiO_4:Mn$ 薄膜紫外变频效果的还有其它一些因素,例如薄膜的机械牢固性,薄膜的

均匀性,对光的散射作用等,对这些影响因素的研究将是下一步工作的重点。

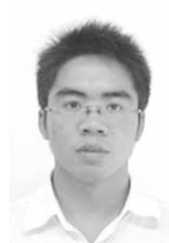
参考文献:

- [1] 米本和也. CCD/CMOS 图像传感器基础与应用 [M]. 北京:科学出版社,2006:16-25.
KAZUYA Y. *The Foundment and Application of CCD/CMOS Image Sensor* [M]. Beijing: Science Press,2006:16-25. (in Chinese)
- [2] FRANKS W A R, KIKI M J, NATHAN A. UV-responsive CCD image sensor with enhanced inorganic phosphor coating [J]. *IEEE Transactions on Electron Device*, 2003, 50(2):352-358.
- [3] FRANKS W A R. *Inorganic phosphor coatings for ultraviolet responsive image detectors* [D]. Canada: The University of Waterloo, 2000.
- [4] MORISSEY P F, MCCLANDISS S R, FELDMAN P D, *et al.*. Vacuum-ultraviolet quantum efficiency of a phosphor coated charge-coupled device [J]. *Appl. Opt.*, 1994, 33(13):2534-2538.
- [5] Photo technology, Ltd [R/OL]. <http://www.phosphor-technology.com/products/iruv.html>.
- [6] SHEFFER D. Random addressable 2048×2048 active pixel image sensor [J]. *IEEE Trans. Electronic Devices*, 1997, 44(10):1716-1720.
- [7] LU S W, CVPELAND T, LEE B I, *et al.*. Synthesis and luminescent properties of Mn^{2+} doped Zn_2SiO_4 phosphors by a hydrothermal method [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2001, 62(5):62-65.
- [8] KONG D Y, YU M, MI C K, *et al.*. Sol-gel preparation of $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphor layers on silica spheres and their luminescent properties [J]. *Journal of Rare Earths*, 2004, 22(4):125-128.
- [9] KWON M S, KIM C J, PARK H L, *et al.*. Sol-gel synthesis and green luminescence of nanocrystalline $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphor [J]. *Journal of Material Science*, 2005, 40:4085-4091.
- [10] RONDA C R, AMREIN T. Amrein, evidence for exchange-induced luminescence in $Zn_2SiO_4:Mn$ [M]. *Journal of Luminescence*, 1999, 69(5):245-248.
- [11] 冯志庆, 王淑荣, 王晓君, 等. PDP 光粉的相对亮度与 VUV 激发光谱的测量 [J]. *光学精密工程*, 2008, 16(1):59-63.
FENG ZH Q, WANG SH R, WANG X J, *et al.*. Measurements of relative luminance and VUV excitation spectra for PDP phosphors [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2008, 16(1):59-63. (in Chinese)
- [12] 闫丰一, 于子江, 于晓, 等. 电晕探测紫外 ICCD 相机图像噪声分析与处理 [J]. *光学精密工程*, 2006, 14(4):709-713.
YAN F Y, YU Z J, YU X, *et al.*. Noise analysis and processing of ultraviolet ICCD for corona detection [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2006, 14(4):709-713. (in Chinese)

作者简介:



倪争技(1962—),男,上海人,高级工程师,1984 于上海科技大学获得学士学位,2006 年于上海理工大学获得工程硕士学位,主要从事光电器件和仪器的研究。E-mail:sioi@usst.edu.cn



刘 猛(1983—),男,云南昭通人,硕士研究生,主要从事光电成像器件和光电检测技术的研究。E-mail:liumeng573@126.com



张大为(1977—),男,山东济宁人,工学博士,副教授,2002年于曲阜师范大学获得硕士学位,2005年于中科院上海光学精密机械研究所获得博士学位,主要从事薄膜和离子束技术的研究。E-mail:dwzhang@siom.ac.cn



庄松林(1940—),男,中国工程院院士,教授,博士生导师,主要从事光学工程方面的研究。E-mail:slzhuangx@yahoo.com.cn



黄元申(1964—)男,工学硕士,高级工程师,分别于1981年、2003年在上海理工大学获得学士、工程硕士学位,主要从事全息光栅技术和反应离子束蚀刻技术的研究。E-mail:hyshyq@sina.com

●下期预告

相位法激光测距接收系统

贾方秀,丁振良,袁 锋

(哈尔滨工业大学 自动化测试与控制,黑龙江 哈尔滨 150001)

相位法激光测距时,在激光调制频率一定的情况下,测距速度和精度取决于相位差测量的速度和精度,并受信号串扰等因素的影响。为了提高激光测距的速度和精度,提出了一种新的相位差放大测量的方法,在不增加测量时间的同时将测相精度提高 $1/N$ 倍,并结合欠采样技术避免了混频器和其他多余器件的使用,减小了串扰对系统的影响;高频弱光信号入射到雪崩光电二极管上,会在输出信号上产生相位延迟,为了减小由该相位延迟产生的测距误差,提出灵活控制加在雪崩光电二极管上的反向偏压的方法减小相位延迟,对于调制频率为 18.5 MHz 波长为 650 nm 的激光,当入射光强度为 $0.5 \mu W$ 时,可将相位延迟从 1.4° 压缩到 0.03° 之内;建立了信号串扰产生测相误差的数学模型,并通过实验给出了采取不同屏蔽措施时串扰对测相误差的影响。实验结果证明,采用上述方法,当调制频率为 18.5 MHz 时,测相精度为 0.014° ,相应测距精度可达 0.3 mm。