

辐射探测芯片吸收膜理论设计及镍磷黑膜制备*

李亚楠¹⁾²⁾ 梁中燾^{1)†} 梁静秋¹⁾ 郑娜³⁾ 方伟¹⁾ 王维彪¹⁾ 禹秉熙¹⁾

1) (中国科学院长春光学精密机械与物理研究所应用光学国家重点实验室, 长春 130033)

2) (中国科学院研究生院, 北京 100049)

3) (中国科学院东北地理与农业生态研究所, 长春 130012)

(2009 年 5 月 4 日收到; 2010 年 1 月 24 日收到修改稿)

对新型条形辐射探测芯片的吸收膜层进行了理论分析, 并且在金刚石材质的探测芯片上采用电镀方法制备了镍磷黑吸收膜. 辐射探测芯片的膜层吸收分析表明, 芯片吸收膜层的吸收率正比于表面粗糙度. 通过对辐射吸收膜层设计与制作工艺的研究, 制备出一种用于条形辐射探测芯片的镍磷黑吸收膜, 通过测量其表面形貌结构, 表明该膜层具有 50 nm—1.5 μm 范围的微结构; 红外吸收测试表明其吸收率在 1.4—8 μm 波段为 0.989 以上, 从而提高了辐射探测芯片的性能.

关键词: 绝对辐射计, 吸收膜, 镍磷黑膜, 金刚石

PACC: 0762, 1240P, 9260W, 7865

1. 引 言

辐射计是观测太阳辐照度的重要器件, 按外形可分为腔体型和平面型. 多年以来, 国内外对辐射计的研究较多集中于腔体型辐射计, 如美国的 PACRAD III 型、比利时的 CROM 型、瑞士的 PMO 型以及长春光机所的 SIAR 型绝对辐射计^[1-6].

平面型辐射计基本结构是在辐射探测芯片平面表面涂覆一层具有较高吸收率的黑色涂料来吸收辐射, 如荷兰的 CMP 系列总日射表、Eppley 实验室的 PSP 型分光总日射表和 8—48 型总日射表、德国的 STAR 黑白型总日射表均采用平面结构吸收辐射^[6]. 此种辐射计的优点是工艺简单、体积可控、热惯性小. 器件的平衡时间相对较短. 但是, 平面型辐射计采用黑色涂料作为辐射吸收膜层, 如果对辐射的有效吸收率不高, 将影响器件的探测性能. 多年来, 对太阳辐射吸收材料的研究较多. 很早以前人们就将碳材料——石墨/碳黑作为太阳辐射吸收材料^[7]. 20 世纪 90 年代, Roos 等^[8]用喷涂热解法在铝阳极氧化镍着色膜上得到掺氟的 SnO₂ 膜; 悉尼大学等采用溅射沉积 AlN, AlCuFe/Al₂O₃ 制得陶瓷吸收涂层^[9,10]. 这些涂层主要应用于太阳能电池、太阳能

集热器等器件上且其吸收率多在 89%—91% 之间. 本文对平板型辐射探测芯片的吸收膜层进行了理论分析, 然后采用电镀方法在金刚石基片上制备了具有高吸收率的镍磷黑吸收膜, 利用吸收-反射组合膜系来提高辐射吸收率, 将此种高吸收率膜层应用于条形辐射探测芯片. 理论分析和实验结果表明, 这种高吸收率膜具有较好的吸光微结构, 能提高辐射探测芯片的性能.

2. 辐射探测芯片膜层吸收理论与实验

2.1. 膜层吸收理论

材料表面吸收率的主要影响因素之一是材料的表面粗糙度, 表面粗糙度会影响光线入射角, 从而引起一次或多次反射, 金属和非金属都可以通过调整表面粗糙程度而达到多次吸收以提高材料吸收率的目的^[11-16]. 因此, 研究材料表面粗糙度对光线在材料表面的吸收十分必要. 自然光经过光阑后法向入射到辐射探测芯片的辐射吸收膜层, 由菲涅耳公式和折射定律经推导得出, 在折射率为 1 的空气介质中, 非金属电介质对自然光的吸收率为

$$\alpha = (\alpha_s + \alpha_p) / 2$$

* 吉林省科技发展计划 (批准号: 20080122, 20090351) 和国家自然科学基金 (批准号: 40803021) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: liangzz@ciomp.ac.cn

$$= \frac{2n_2^2 \cos\theta_1 \sqrt{n_2^2 - \sin^2\theta_1}}{(n_2^2 \cos\theta_1 + \sqrt{n_2^2 - \sin^2\theta_1})^2} + \frac{2 \cos\theta_1 \sqrt{n_2^2 - \sin^2\theta_1}}{(\cos\theta_1 + \sqrt{n_2^2 - \sin^2\theta_1})^2}, \quad (1)$$

其中, θ_1 为光线相对于入射面的入射角; n_2 为入射介质的折射率. 当光线的入射角范围不同时, 会影

响材料的吸收率, 例如当光线入射到膜层的一个凹坑时, 其入射角为 θ , 如果在 $\pi/6 \leq \theta \leq \pi/4$ 范围内, 膜层凹坑偏上部分光线将一次反射后离开膜层, 膜层凹坑偏下部分光线将被反射两次后离开膜层, 故总吸收为第一次入射吸收加上凹坑偏下部分被第二次反射的光的再次吸收. 经数学推导, 入射角范围不同时材料的吸收率为^[17]

$$\alpha = \begin{cases} \alpha_1 & (0 < \theta \leq \pi/6), \\ \alpha_1 - (1 - \alpha_1)\alpha_2 \frac{\cos 3\theta}{\cos \theta} & (\pi/6 < \theta \leq \pi/4), \\ \alpha_1 + (1 - \alpha_1)\alpha_2 & (\pi/4 < \theta \leq 3\pi/10), \\ \alpha_1 + (1 - \alpha_1)\alpha_2 + (1 - \alpha_1)(1 - \alpha_2)\alpha_3 \frac{\cos 5\theta}{\cos \theta} & (3\pi/10 < \theta \leq \pi/3), \\ \alpha_1 + (1 - \alpha_1)\alpha_2 + (1 - \alpha_1)(1 - \alpha_2)\alpha_3 & (\pi/3 < \theta \leq 5\pi/14), \\ 1 & (\theta > 5\pi/14). \end{cases} \quad (2)$$

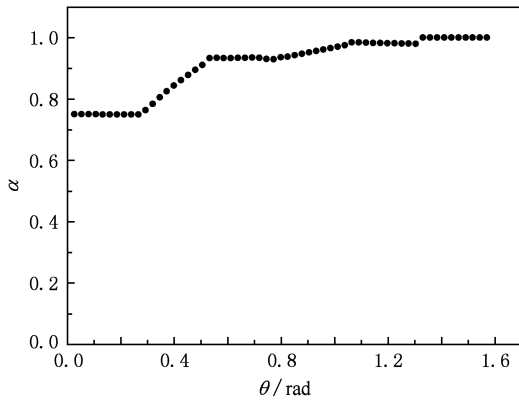


图1 材料吸收率同光线入射角的关系图

当入射光线为自然光, 由(1), (2)式可得出材料吸收率同自然光入射角之间的关系曲线. 如图1所示, 吸收率同光线入射角之间的关系趋势为, 光线的入射角越大, 光线在材料表面的吸收率越大. 这是由于光线的入射角越大, 光线被反射多次的机会越大, 从而能量被吸收的机会越多.

入射表面可以被分为多个微元, 由于光线相对于各个微元的入射角各不相同, 各微元的倾斜角度也难以统计, 所以吸收率计算难度加大, 比较复杂. 可以采取平移等效处理其表面的方法^[17]: 首先选取长度为 L 的表面, 将其表面的波峰平移, 如图2(a)所示, 等效为图2(b)的等腰三角形.

由图2(a)的几何关系, 有

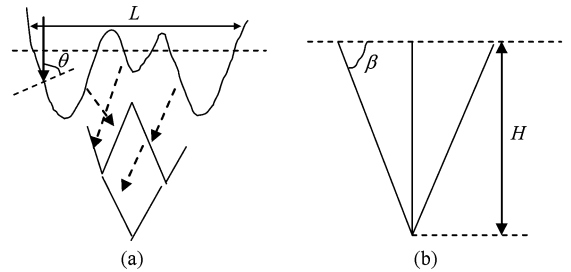


图2 粗糙表面等效方法 (a) 平移各边, (b) 等效图形

$$H = 4R_a N, \quad (3)$$

其中, H 为等效三角形的高, R_a 为表面轮廓算数平均偏差, N 为波谷数. 当光线沿物体宏观表面的法向入射, 等效倾角 β 即为光线入射角 θ , 在吸收率公式中用等效倾角 β 代替入射角 θ 就可以得到材料表面等效倾角同吸收率的关系. 由材料吸收率曲线可以得知, 光线的等效倾角越大, 吸收率越大. 由图2(b)的几何关系, 有

$$\tan \theta = 2H/L = 8R_a N/L. \quad (4)$$

由(2), (4)式可知, 吸收率同等效倾角成正比, 而等效倾角又同表面粗糙度成正比, 所以, 吸收率正比于表面粗糙度.

2.2. 辐射吸收膜层的设计与制备

根据以上分析可知, 要提高辐射吸收膜层吸收率, 就需要增大材料表面粗糙度. 现有绝对辐射计

的辐射吸收膜层一般采用在辐射吸收面涂覆的黑色涂料来吸收太阳辐射^[6]. 镍磷黑镀层是一种合金镀层,性能稳定且表面粗糙,具有很好的消光性,其吸收属于半导体吸收机理^[18]. 本文采用镍磷黑吸收膜层吸光并提高膜层的表面粗糙度,同时利用吸收-反射组合膜层来再次提高条形辐射探测芯片的辐射吸收膜层吸收率. 镍磷黑吸收膜层为首层膜,其对小于临界波长的辐射吸收较高,对大于临界波长的辐射透射良好;底层膜为银膜,是一种高反膜,可以将能量反射回首层膜造成能量在镍磷黑吸收膜层中的再次吸收. 因此,选用磁控溅射银膜为高红外反射膜,以电镀镍磷黑吸收层为高吸收层,制备镍磷黑吸收层-银-金刚石基底膜系结构^[18-21]. 实验采用的电镀工艺如下:首先用去离子水、酒精和丙酮对金刚石基片进行超声清洗,在清洗之后的基片上磁控溅射一层银膜. 采用硫酸盐电镀液在室温下电镀,利用热板控制镀液温度在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间. 表1为不同实验条件下的样品特征.

图3为制备的镍磷黑吸收膜样品. 三个样品电镀时间如表1所示,电压为 0.8 V . 当电镀电流强度为 1 mA 时,样品表面出现了白点(见图3(a));电

镀电流强度为 0.1 — 0.3 mA 时,目视样品表面,观察到了彩色镀层,但用电荷耦合器件(CCD)较难完全拍摄出这种彩色镀层,由图3(b)可以看出,镀层黑度不均匀且不够黑;电镀电流强度为 0.4 mA 时,表面黑度均匀(见图3(c)). 由实验可知,电镀时电流偏大,镀层会出现白点;当电镀电流偏小时,又容易出现彩色镀层,所以控制合适的电流强度是获得较好的膜层厚度和表面质量的关键,其本质是控制单位面积通过的电流强度,即电流密度,当样品表面积不同时,需要适当调整电流强度. 电镀实验中还发现,温度对辐射吸收膜的质量有较大影响,电镀液需要用热板或恒温箱恒温在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间. 由于电镀对象面积很小,其上容易聚集气泡,必须采用磁力搅拌器搅拌去除气泡,这样可避免镀完样品上出现白点,并且样品电镀面必须对准电极,这样镀层均匀且与基底附着良好.

表1 电镀条件及样品特征列表

样品 序号	电镀时 间/h	电流 /mA	电压 /V	样品特征
A	1.12	1.0	0.8	出现白点
B	1.00	0.1—0.3	0.8	彩色镀层
C	0.75	0.4	0.8	黑度均匀,表面粗糙

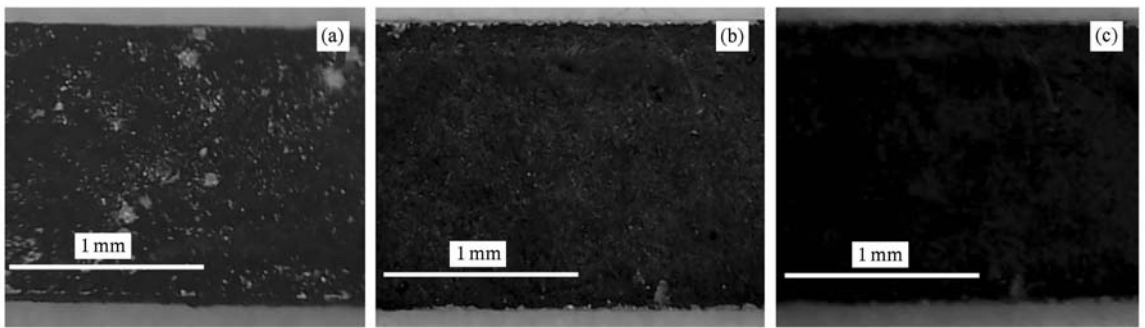


图3 不同条件下制备的镍磷黑吸收膜 (a)出现白点的样品A,(b)出现彩色镀层的样品B,(c)黑度均匀的样品C

3. 测试与分析

图4是由原子力显微镜测得的实验制备的镍磷黑吸收膜表面粗糙度形貌图,图5为通过傅里叶变换红外光谱仪测量得到的镍磷黑吸收膜吸收率曲线.

由图4可知,该膜表面比较粗糙,且微结构十分密集,具有 50 nm — $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 范围的微结构,其表面倾角较大,大部分波峰或波谷位置倾角达到 60° 或大于 60° ,即入射光线在表面达到三次全部反射的倾角. 由前述理论分析可以推得表面倾角达到 60°

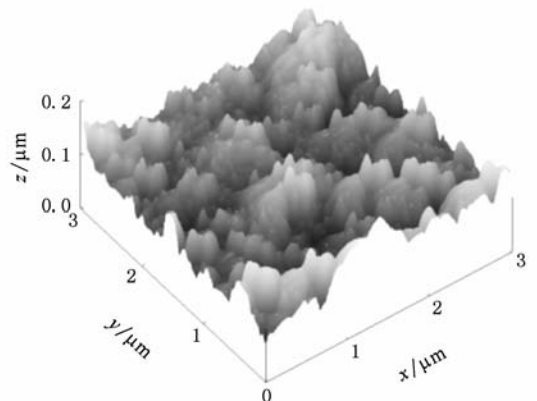


图4 镍磷黑吸收膜表面形貌图

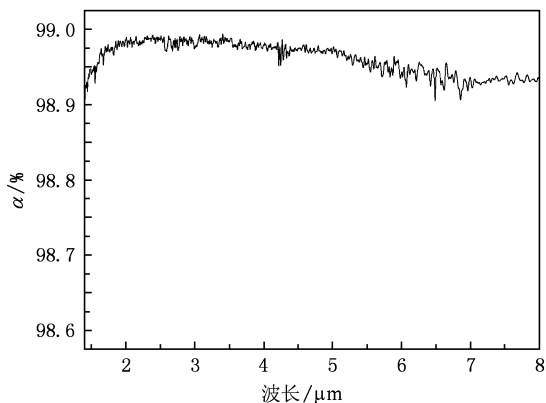


图5 镍磷黑吸收膜吸收率曲线

及大于 60° 时入射光线可以认为是不反射出材料表面的, 这时材料的吸收率值接近 1; 但理论分析是假设材料为镜面反射且其透射率为零, 忽略材料的散射特性得到的, 所以材料理论吸收率略高于实际吸收率, 图 5 的红外吸收测试表明其吸收率在 $1.4\text{--}8\ \mu\text{m}$ 波段为 0.989 以上. 由实验结果可知, 此膜层材

料的表面粗糙、微结构较多且黑度均匀, 最高有效吸收率达到 0.989 以上, 有效提高了辐射探测芯片辐射吸收膜层的吸收率, 从而改善了辐射探测芯片的性能.

4. 结 论

对条形辐射探测芯片吸收膜层进行的理论分析表明, 其吸收膜层的吸收率正比于表面粗糙度. 提出了在条形辐射探测芯片中采用高吸收率的镍磷黑吸收膜层吸收辐射, 分析了辐射吸收膜层的表面粗糙度和膜系结构对其吸收率的影响. 通过对膜层设计与制作工艺的研究, 采用电镀方法制备了镍磷黑吸收膜层并将其应用于辐射探测芯片. 通过测量镍磷黑吸收膜层表面形貌结构, 表明该膜层具有 $50\ \text{nm}\text{--}1.5\ \mu\text{m}$ 范围的微结构; 红外吸收测试表明其吸收率在 $1.4\text{--}8\ \mu\text{m}$ 波段为 0.989 以上, 有效提高了辐射吸收膜层的吸收率, 从而提高了辐射探测芯片的性能.

- [1] Claus F, Dominique A C, Christoph W, Martin A, Steven D, Alain F, Wolfgang F, Antonio J, André C, Hansjörg R 1997 *Sol. Phys.* **175** 267
- [2] Willson R C 1980 *Appl. Opt.* **19** 3256
- [3] Yu B X, Yao H S, Fang W 2005 *Acta Opt. Sin.* **25** 786 (in Chinese) [禹秉熙、姚海顺、方伟 2005 光学学报 **25** 786]
- [4] Wang Y P, Fang W, Yu B X 2008 *Opt. Precision Eng.* **16** 433 (in Chinese) [王玉鹏、方伟、禹秉熙 2008 光学精密工程 **16** 433]
- [5] Wang B Z 1999 *Acta Energetica Sol. Sin.* (Special Issue) **20** 63 (in Chinese) [王炳忠 1999 太阳能学报(特刊) **20** 63]
- [6] Wang B Z 2008 *Modern Meteorological Radiation Measurement Technology* (Beijing: China Meteorological Press) p48 (in Chinese) [王炳忠 2008 现代气象辐射测量技术(北京:气象出版社)第 48 页]
- [7] Walker P L, Throver P A 1977 *Chemistry and Physics of Carbon* (New York: Marcel Dekker) p1
- [8] Roos A, Georgson M 1991 *Sol. Energy Mater.* **22** 15
- [9] Roos A, Georgson M 1991 *Sol. Energy Mater.* **22** 29
- [10] Zhang Q C 2006 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **62** 63
- [11] Yan C C, Xue G G, Liu C, Gao S M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3058 (in Chinese) [闫长春、薛国刚、刘诚、高淑梅 2005 物理学报 **54** 3058]
- [12] Zhou B Q, Liu F Z, Zhu M F, Zhou Y Q, Wu Z H, Chen X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2422 (in Chinese) [周炳卿、刘丰珍、朱美芳、周玉琴、吴忠华、陈兴 2007 物理学报 **56** 2422]
- [13] Ren X C, Guo L X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1627 (in Chinese) [任新成、郭立新 2009 物理学报 **58** 1627]
- [14] Zhang D M, Li L, Li Z H, Guan L, Hou S P, Tan X Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1283 [张端明、李莉、李智华、关丽、侯思普、谭新玉 2005 物理学报 **54** 1283]
- [15] Zhang J Y, Yang J M, Xu Y, Yang G H, Yan J, Meng G W, Ding Y N, Wang Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 985 (in Chinese) [张继彦、杨家敏、许琰、杨国洪、颜君、孟广为、丁耀南、汪艳 2008 物理学报 **57** 985]
- [16] Kakuen T, Richard O B 2001 *Heat Mass Trans.* **44** 4059
- [17] Chen J 2008 (*MS Thesis*) (Hangzhou: Zhejiang University of Technology) (in Chinese) [陈君 2008 (硕士学位论文)(杭州:浙江工业大学)]
- [18] Hu W X 2001 *Acta Energetica Sol. Sin.* **22** 443 (in Chinese) [胡文旭 2001 太阳能学报 **22** 443]
- [19] Sławomir K 2008 *Thin Solid Films* **516** 4915
- [20] Nobuteru T, Masahiko O, Akiyoshi C, Hideyo O 2008 *Diamond Relat. Mater.* **17** 498
- [21] Xiao B, Feng J, Chen J C, Yan J K, Gan G Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3769 [肖冰、冯晶、陈敬超、严继康、甘国友 2008 物理学报 **57** 3769]

Design and preparation of black-nickel film on the radiometer chip^{*}

Li Ya-Nan¹⁾²⁾ Liang Zhong-Zhu^{1)†} Liang Jing-Qiu¹⁾ Zheng Na³⁾ Fang Wei¹⁾
Wang Wei-Biao¹⁾ Yu Bing-Xi¹⁾

1) (*State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China*)

2) (*Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*Northeast Institute of Geography and Agricultural Ecology, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130012, China*)

(Received 4 May 2009; revised manuscript received 24 January 2010)

Abstract

The black-nickel film on the flat type radiometer chip was investigated, and a black-nickel film which can be applied in this chip was prepared using electroplating method. The analyses of absorption of radiometer chip indicated that the absorption rate of the chip is proportional to the surface roughness. The black-nickel film was prepared and tested, and surface morphology testing showed that this film has microstructures of the scale 50 nm—1.5 μm . Infrared absorption measurement indicated that the absorptivity of the film in the 1.4—8 μm range is higher than 0.989. This high absorptivity black-nickel film improves the performance of the chip.

Keywords: radiometer, absorbing film, black-nickel film, diamond

PACC: 0762, 1240P, 9260W, 7865

^{*} Project supported by the Development Program of Science and Technology of Jilin Province, China (Grant Nos. 20080122, 20090351) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 40803021).

[†] Corresponding author. E-mail: liangzz@ciomp.ac.cn