

4.3 μm 파장 Optical Band-pass Filter의 제작과 CO₂ 감도 특성

이상훈 · 김수현 · 김광호[†]

부산대학교 무기재료공학과

(2001년 12월 5일 접수; 2001년 12월 26일 승인)

Fabrication and CO₂-sensing Characteristics of Optical Band-pass Filter for 4.3 μm Wavelength

Sang Hoon Lee, Soo Hyun Kim and Kwang Ho Kim[†]

Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received December 5, 2001; Accepted December 26, 2001)

초 록

본 연구에서는 CO₂ 흡수단이 있는 4.3 μm 파장대역의 광학 필터를 전자빔 증발 장치를 이용하여 Ge와 SiO₂ 박막을 다층으로 설계, 제작하였다. 제작된 Ge/SiO₂ 다층박막 필터는 기준파장에 대하여 반가폭(FWHM) 204 nm, 투과율 58.2%, 금지대역에 대하여 5% 이하의 차단특성을 나타내는 협대역 투과필터(narrow band-pass filter: BPF) 특성을 나타내었다. 광학적 대역투과 필터를 사용하여, FT-IR내에 감지실을 설치하여 단식 필터(KBr + BPF)와 복식 필터(BPF + BPF)의 CO₂ 농도별 감도특성을 비교 측정 하였다. 측정시 CO₂의 농도는 500 ppm을 단위로 500~5000 ppm의 범위까지 관찰하였는데, 복식 필터는 단식 필터에 비해 투과율이 낮았지만, 우수한 감도 특성을 보였다.

ABSTRACT

Optical Band-pass Filter(BPF) for the selected wavelength of 4300 nm was designed and fabricated on Si wafer by alternately depositing Ge and SiO₂ thin layers by an electron beam evaporation technique. The fabricated BPF showed the optical transmittance characteristics of 58.2% with FWHM(Full Width at Half Maximum) of 204 nm at 4300 nm, but showed the transmittance less than 5% due to the reflectance over all the wavelength ranges except 4300 nm band. The CO₂ sensitivity of BPF was investigated with the transmittance as a function of CO₂ gas concentration using a sensing cell attached to FT-IR instrument. The transmittance of BPF was almost linearly decreased with increasing of CO₂ concentration in the range of from 500 to 5000 ppm. The sensing structure using double BPFs showed higher slop of transmittance vs CO₂ concentration, and thus higher gas sensitivity than that using a single BPF, even though the former had relatively lower transmittance.

Key words : SiO₂, Ge, Optical filters, BPF, Gas-sensor, CO₂ gas

1. 서 론

산업의 급속한 발전에 따른 과도한 CO₂ 배출은 지구 온난화의 직접적인 원인이 되고 있으며, 국내외적으로 CO₂ 가스배출량을 감축하는 문제가 크게 대두되고 있다. 이로 인해 CO₂ 가스방출의 규제와 함께 이를 감지하기 위한 고기능의 CO₂ 가스센서의 개발이 시급히 요구되고 있다. 산업의 고도화 및 자동화에 따른 센서 제조 기술은 보다 우수한 정밀도를 요구하고 있으므로 보다 우수한 센서를 제작하기 위한 다양한 연구들이 진행되고 있다. 최근에 주로 연구되어지고 있는 CO₂ 센서는 반도체식,¹⁻³⁾ 고체전해질식,^{4,6)} 유기고분자,^{7,8)} 광학식⁹⁻¹²⁾ 등을 사용하여 제작되고 있지만, 이 중에서 기술적 가치와 피검 가스 종의 선택성 및 신뢰성에

서 모두 우수한 CO₂ 센서로는 비분산 적외선 분광학(NDIR: non-dispersive infrared type)의 원리를 이용한 광학식 가스센서의 특성이 그 탁월성을 나타내고 있다.¹³⁻¹⁵⁾ 이러한 광학센서의 핵심요소는 복잡한 광학필터를 설계, 제작하는 기술적인 어려움으로 인하여 대부분 수입에만 의존하였기에, 재료적인 관점에서 박막의 광학적 특성을 고찰하여 보다 우수한 감도특성을 갖는 광학필터를 만들고자 하였다.

광학필터의 제조기술은 박막의 광학적 특성을 이용한 것으로 일정한 두께의 단층 또는 다층으로 증착하여 박막과 기판의 경계면과 박막의 개별 경계면에서 반사된 빛끼리의 간섭현상을 이용하여 원하는 광학 소자의 투과와 반사를 제어하여 목적한 파장영역을 투과시키는 선택적 필터를 제작하는 것이다.

본 연구에서는 고굴절률(H)과 저굴절률(L) 물질인 Ge와 SiO₂를 단층 박막으로 제작하여 박막의 광학적 특성을 선행

[†]Corresponding author : kwhokim@hyowon.pusan.ac.kr

조사하였고, 이를 기초로 하여 다층박막을 설계, 제작하였다. 단층 박막의 굴절률과 소광계수는 분광광도계로 측정된 투과율 스펙트럼으로부터 포락선 방법¹⁶⁻¹⁸⁾을 이용하여 결정하였으며, 시행착오를 최소화 할 수 있는 간단한 구조를 지닌 광학적 대역투과 필터(optical band-pass filters)를 제작하여 CO₂ 가스의 흡수대¹⁹⁾와 일치하는 광학 필터의 투과감도를 조사하였다. 또한 제작된 광학적 대역투과 필터(optical band-pass filters)를 이용하여 감지실 구조를 변화시켜 CO₂ 가스의 투과감도를 측정하였다.

2. 실험방법

2.1. 증착조건

본 연구에서 사용된 전자빔 증발장치(Union Vacuum Inc)는 2대의 quartz crystal oscillator(XTC, Laybold)에 의해서 각 물질의 증착 속도 및 두께가 자동 제어되며, 증착전 챔버의 진공은 회전 펌프와 극저온 펌프(CRYO-TORR10, CTI-CRYOGENICS)를 이용하여 8×10^{-7} 을 유지하였다. 사용된 source물질은 Ge와 SiO₂ 모두 99.99%의 순도를 가지며, 기판은 Corning glass(No 1737)와 Si-wafer(6 inch, p-type)를 사용하였다. 기판과 타겟사이의 거리는 800 mm, 기판의 온도는 150°C, 회전속도는 20 rpm을 유지하며 Ge와 SiO₂를 각각 증착하였다. 증착에 사용된 Ar 가스는 MFC (mass flow controller)를 사용하여 두 물질 모두 150 sccm으로 조절하였으며, 증착 압력은 8×10^{-5} torr를 유지하였다. 증착에 사용한 전자빔(EB-8, Innotec)은 Ge와 SiO₂에 대하여 각각 3.0, 0.7 kW/cm²의 power density로 증착하였다.

2.2. 박막의 광학특성 및 균일성

박막의 광학상수(굴절률, 소광계수)를 결정하기 위하여 NIR spectrophotometer(Cary 5E, Varian)와 FT-IR(IFS66 spectrometer, Bruker)를 사용하여 투과율을 측정하였고, 조사된 투과 스펙트럼으로부터 포락선 방법¹⁶⁻¹⁸⁾과 Cauchy 분산식^{20,21)}을 이용하여 광학 상수를 결정하였다. 포락선 방법은 1976년 Manifacier 등이 정립하였는데, 이 방법은 빛의 간섭을 이용하여 흡수가 작고 막이 균일하며 적당한 두께의 투과율을 가지는 단층박막에 적용되며, 박막의 광학적 두께가 $\lambda/4$ 와 $\lambda/2$ 의 정수 배인 곳에서 나타나는 최소 투과율과 최대 투과율을 이어주는 포락선으로부터 박막의 광학상수(n, k) 및 박막의 두께(d)를 정확히 계산해낼 수 있는 방법이다. 그리고 포락선에 대응하는 정확한 투과곡선을 얻기가 어렵거나 측정 영역 이상의 범위에서는 분산식을 사용하여 유추하였다. 여기에서는 다음과 같은 Cauchy 분산식(1)을 사용하였다.

$$n(\lambda) = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4 + \dots \quad (1)$$

여기서 A, B, C...는 상수이며 박막의 두께가 너무 얇으면 상수의 수가 적어 정확도가 낮아지므로, 상수의 수

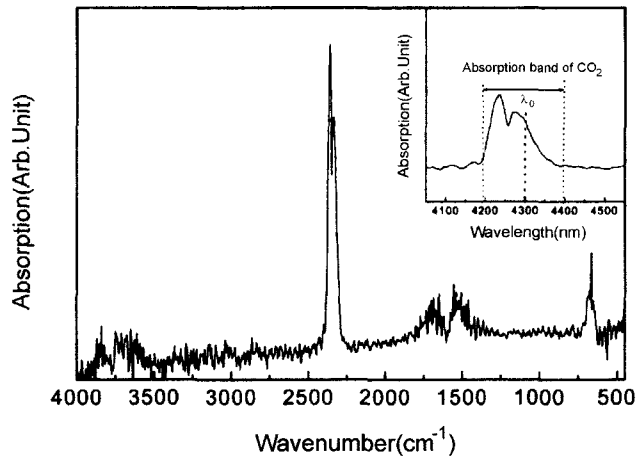


Fig. 1. IR absorption by CO₂ gas at the wavelength approximately 4.3 μm.

가 최소 3개 이상 되도록 박막의 두께를 증착시켜야 한다. 또한, 제작된 단층 및 다층 박막의 균일성을 관찰하기 위해서 XRD(D/MAX, Rigaku)를 이용하여 결정구조를, SEM (JSM-5400, JEOL)을 이용하여 미세구조를 분석하였다.

2.3. 광학적 대역 투과 필터의 설계 및 CO₂ 감도 특성

대역투과 필터의 설계는 분광광도계를 이용한 투과 스펙트럼으로부터 유추된 광학상수를 기준으로 Optical Coating Design Program을 통하여 이루어졌다.²²⁾ 이는 고굴절률 물질(Ge) H와 저굴절률 물질(SiO₂) L을 이용하여, [HL]^q의 구조²³⁾로 된 대칭박막의 반복회수(q)와 박막의 두께변화를 최적화(refinement) 기법을 이용하여 전산시뮬(simulation)으로 설계하였다. Fig. 1은 대기중의 CO₂ 흡수단을 나타내며 중심 파장(4300 nm)에 대하여 양단이 약 100 nm의 흡수대역을 가지고 있다. 따라서 기준 파장을 4300 nm, 투과영역을 4200~4400 nm, 투과 영역에서 95% 이상의 투과와 반사대역(금지대역)에서 5% 미만의 투과율로 대역투과 필터의 목표치를 설정하였다. 또한, 제작된 다층 박막필터의 CO₂ 투과감도를 측정하기 위하여 Fig. 2와 같은 약 710 cm³ 용적의 감지실(sensing cell)을 사용하였다. 감지실의 구조는 적외선이 감지실의 양단에 위치한 필터를 수직으로 입사, 투과한 후 적외선 감지기로 입사되게 설계하였다. 투과 감도 측정은 500~5000 ppm의 농도범위에서 500 ppm 단위로 측정하였고, 단층구조의 필터(single filter: KBr + BPF)와 복층구조 필터(double filter: BPF + BPF)로 나누어 투과 감도를 측정하였다. CO₂ 투과 감도는 기준 파장에 대하여 0 ppm일 때 투과율(T₀)을 기준으로 일정농도의 CO₂가 주입된 후의 투과율(T_m)을 상대적인 값(T_m/T₀)으로 나타내었다. 감지실의 CO₂ 투과율 측정의 준비과정으로서 감지실을 진공(< 1 torr)으로 만든 후 고순도 air 가스(99.99%)를 유입시켜 0 ppm의 기준 농도로 설정하였다.

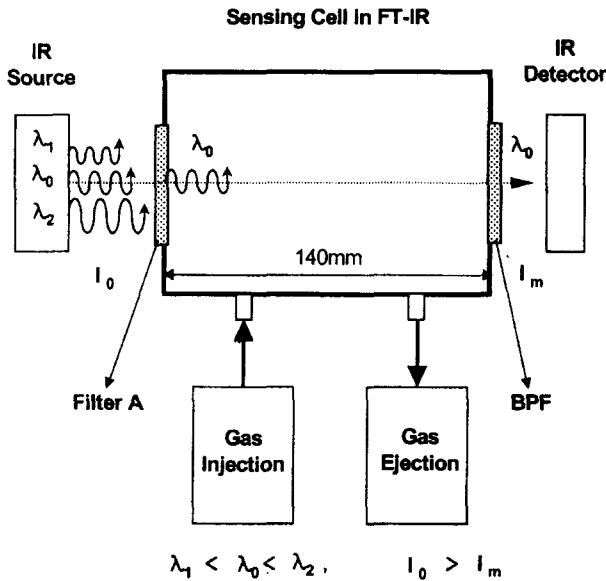


Fig. 2. Schematic diagram of the gas sensing system and structure of the sensing cell. Filter A is a KBr window or a BPF, respectively.

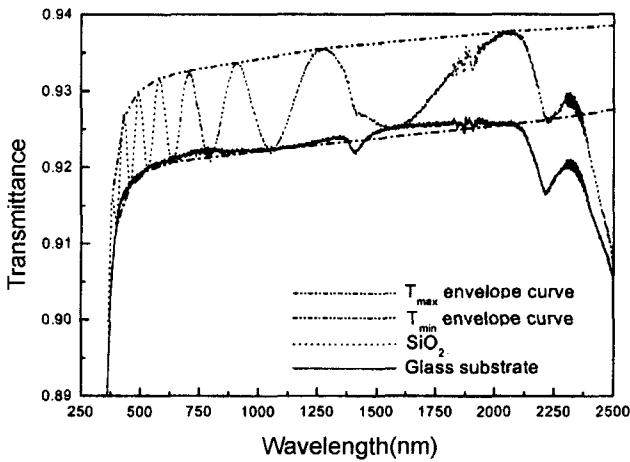


Fig. 3. Transmission spectra and its computer-drawn envelopes (T_{max} , T_{min}) for a single layer of SiO_2 thin film on a glass substrate.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단층박막의 광학 특성

본 연구는 증착 변수가 박막의 광학적 특성에 미치는 영향보다는 균질하고 안정한 단층 박막의 광학특성으로부터 다층의 박막필터를 설계하여 목적한 파장영역에 근접한 필터의 설계 및 제작에 중점을 두고있으므로, 단층 박막의 광학상수(굴절률, 소광계수) 결정은 매우 중요한 사항이다. 이는 설정된 단층 박막을 기준으로 다층을 연속해서 여러 번 쌓는 것과 같은 원리로 단층의 작은 오차가 층의 반복과 더불어 더욱 큰 오차로 나타나기 때문이다. Fig. 3은 SiO_2 의

투과 스펙트럼을 나타내며 이 스펙트럼으로부터 투과율 최대, 최소치의 포락선을 유추하였다. SiO_2 단층 박막은 유리 기판($n = 1.52$ at 550 nm) 위에 증착되었고 두께는 1000 nm 였다. SiO_2 는 목적파장(4300 nm)이 포함되어 있는 2000 nm 이상의 영역에서 유리 기판의 불규칙한 투과 스펙트럼으로 인하여 포락선을 이용한 곡선맞춤(fitting)이 불가능하였다. 따라서 2000 nm 이하인 단파장영역의 포락선과 Cauchy 분산식을 이용하여 굴절률을 유추하였다. Fig. 4는 Si 기판($n = 3.53$ at 4300 nm) 위에 800 nm 두께로 증착된 Ge의 투과 스펙트럼으로부터 유추된 포락선을 나타내었다. Ge는 목적파장영역에서 투과율이 우수한(약 55%) Si 기판을 사용하여 2000 nm 이상 영역에서 포락선으로 굴절률을 유추하였다. Figs. 3과 4로부터 포락선 방법과 Cauchy 분산식을 이용하여 2000 nm 이상의 적외선 영역에서 굴절률을 결정하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 따라서 분광광도

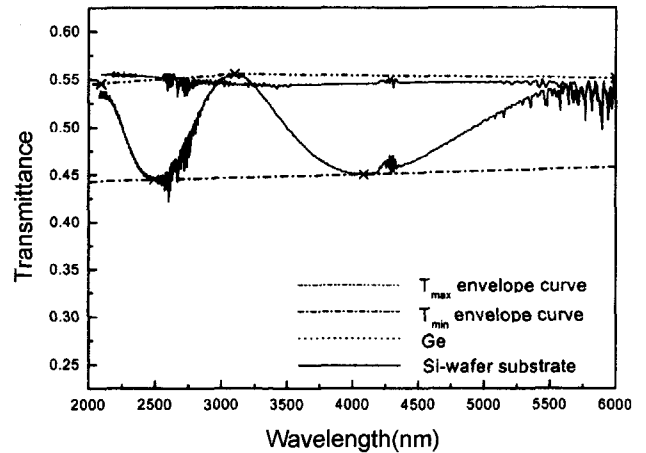


Fig. 4. Transmission spectra and its computer-drawn envelopes (T_{max} , T_{min}) for a single layer of Ge thin film on a Si substrate.

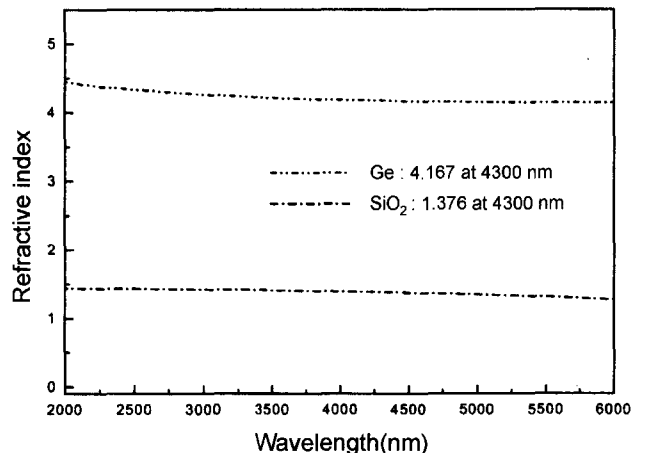


Fig. 5. Refractive indices of SiO_2 and Ge thin films obtained by the envelope method.

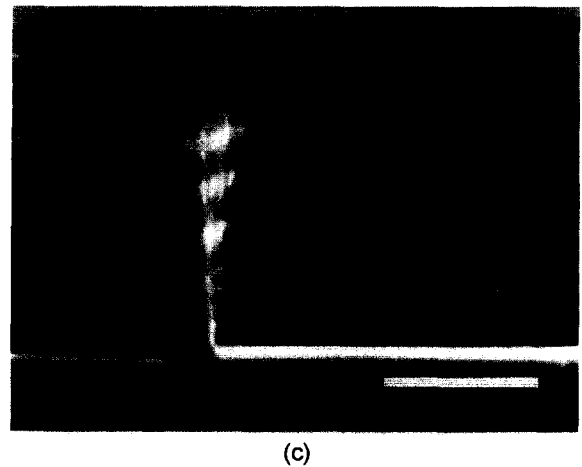
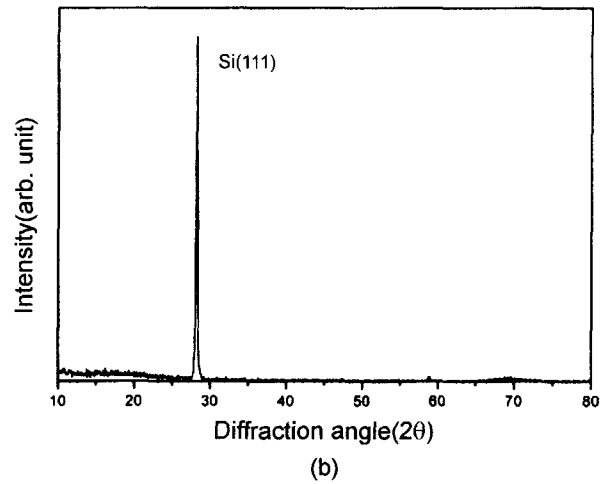
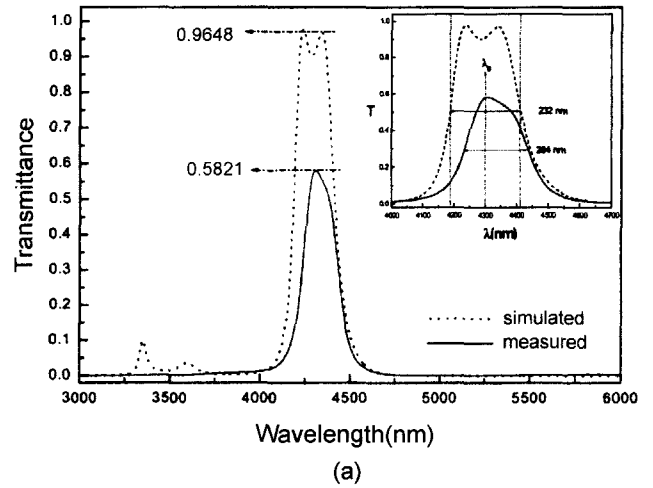
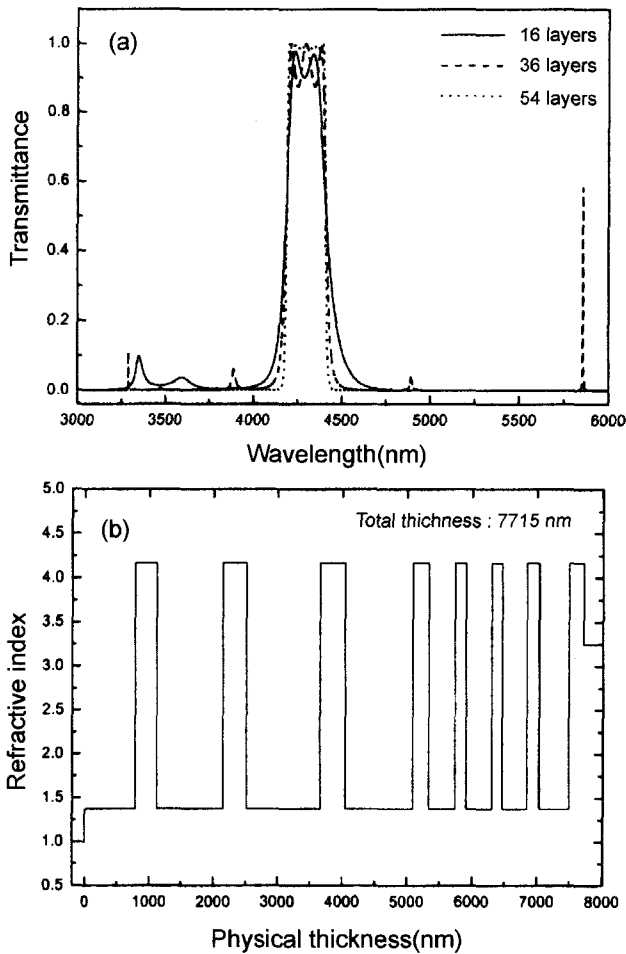


Fig. 7. Comparison between simulated (dotted line) and measured (solid line) transmittance (a), XRD pattern (b) and SEM micrograph (c) of the fabricated BPF.

Fig. 6. Simulated BPFs as a function of wavelength with various numbers of layer (a) and an example of the structure designed with 16 layers (b). For all curves, air | (HL)^q | sub, λ₀ = 4300 nm, H = Ge (n = 4.167) and L = SiO₂ (n = 1.376).

계를 이용한 투과 스펙트럼으로부터 포락선 방법을 이용하여 기준파장에 대하여 Ge와 SiO₂의 굴절률을 각각 4.167, 1.376으로 결정하였고, 소광계수의 영향은 미미($< 10^{-3}$)하여 고려치 않았다.

3.2. 광학적 대역 투과 필터(BPF)의 설계 및 제작

[HL]^q를 기본구조로 하는 4300 nm 대역투과 필터는 Essential Macleod Program을 사용하는 전산시뮬(simulation)에 의해 최적화(refinement) 기법으로 설계되었다. Fig. 6(a)은 SiO₂와 Ge의 반복 층수(q)가 16, 36, 56층으로 설계된 필터의 예상 투과 스펙트럼 변화를 전산시뮬한 결과이다. 반복 층수의 증가에 따라 투과대역의 투과율은 다소 증가하였으며, 목적인 투과대역(4200~4400 nm)에서 보다 예리한 직사각형의 투과 필터가 제작될 수 있음을 보여준다. 따라서 본 연구에서는 CO₂ 흡수단을 충분히 포함 할 수 있고, 층수를 줄일 수 있는 16층의 설계치를 선택하여

4300 nm의 대역투과 필터를 제작하였다. Fig. 6(b)은 전산시뮬에 의한 설계치를 각층의 두께와 굴절률로 나타내었다. Fig. 7(a)은 FT-IR을 이용하여 16층의 설계치와 제작된 필터의 실측치를 비교하였는데, 투과대역의 실측치는 약 58%

의 투과율로 설계치와 38%의 차이를 보였고, 실측치의 반가폭(FWHM)은 204 nm로 설계치와 28 nm의 차이를 보였다. 또한 실측치의 최대 투과 파장은 기준파장에서 약 11 nm의 장파장이동을 보였다. 이는 증착 중에 발생하는 물리적 두께의 불균일성, 광학상수의 변화 및 증착후 박막내부에 포함된 기공(void)에 의한 흡수($n=1.33$) 등의 원인들로 투과율의 저하, 반가폭 감소 및 기준파장의 이동이 발생했을 것으로 여겨지며, 이는 S. Laux *et al*와 F. Flory *et al*의 보고와 일치하였다.^{24,26} Fig. 7(b)에 X-선 회절에 의해 Ge와 SiO₂로 구성된 다층 박막필터의 분석결과를 나타내었다. 기판으로 사용된 Si (111) 면의 회절피크이외에 다른 피크들이 전혀 나오지 않은 것으로 보아 다층박막 필터는 비정질상의 균일한 박막임을 알 수 있다. Fig. 7(c)은 균일하게 증착된 다층(16층) 박막필터의 SEM 단면을 나타내었다. 원하는 두께 조절이 잘된 균일한 다층박막임을 보여주고 있다.

3.3. 단식 및 복식 필터의 CO₂ 투과 감도 특성

전술한 Fig. 2의 감지실을 이용하여 단식 필터(single filter)와 복식 필터(double filter)의 구조로 양단을 밀봉 한 후 CO₂ 가스에 대한 농도별 투과 특성을 측정하였다. 단식 필터에서 사용된 KBr의 적외선 투과 특성은 공기를 기준으로 약 5%의 투과 감소를 보였지만, 우수한 투과 특성을 나타내므로 단식 필터의 투과 창으로 사용하였다. 일반적으로 입사광선이 감지실을 통과함에 따라 그것의 처음 강도는 피검 가스와의 흡수과정을 통하여 감소해진다. 감지실의 도파 거리를 광선이 통과할 때 일어나는 투과광의 강도 감소는 피검 가스의 농도와 흡수계수 및 투사광 강도의 함수로 나타내며, 이는 Lambert-Beer의 법칙(2)으로 설명되어진다.^{14,27}

$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot c \cdot l) \tag{2}$$

여기서, I는 투과광의 강도, I₀는 적외선 선원으로부터의 투사강도, α는 피검 가스의 흡수계수, c는 피검 가스의 농도, l은 흡수(도파) 경로의 길이이다. 따라서 투과광의 강도는 가스의 농도와 흡수경로의 길이가 증가함에 따라 지수 함수적인 감소를 나타낸다. Fig. 8(a)와 (b)는 단식 필터와 복식 필터의 투과 특성을 500~5000 ppm 범위에서 500 ppm의 농도 단위로 관찰하였다. CO₂ 가스의 농도가 0 ppm일 때를 기준으로 4347 nm(2300 cm⁻¹) 파장에서 각각 최대투과율 14.5%와 4.4%를 나타내었으며, CO₂ 농도의 증가와 더불어 투과율은 감소하였다. 또한, 복식 필터는 단식 필터에 비해 noise가 작은 간결한 투과 스펙트럼을 보였다. Fig. 9는 단식, 복식 필터의 투과 감도 특성을 나타내었다. Lambert-Beer의 법칙에 의하면 CO₂ 가스의 농도별 투과 감도 변화는 지수 함수적인 감소를 나타내어야 되지만, 본 연구결과에서는 거의 직선적으로 비례하여 감소하였다. 복식 필터는 단식 필터에 비해 낮은 투과율을 갖지만, CO₂ 가스 농도에 따른 감도변화 특성이 크게 나타났다.

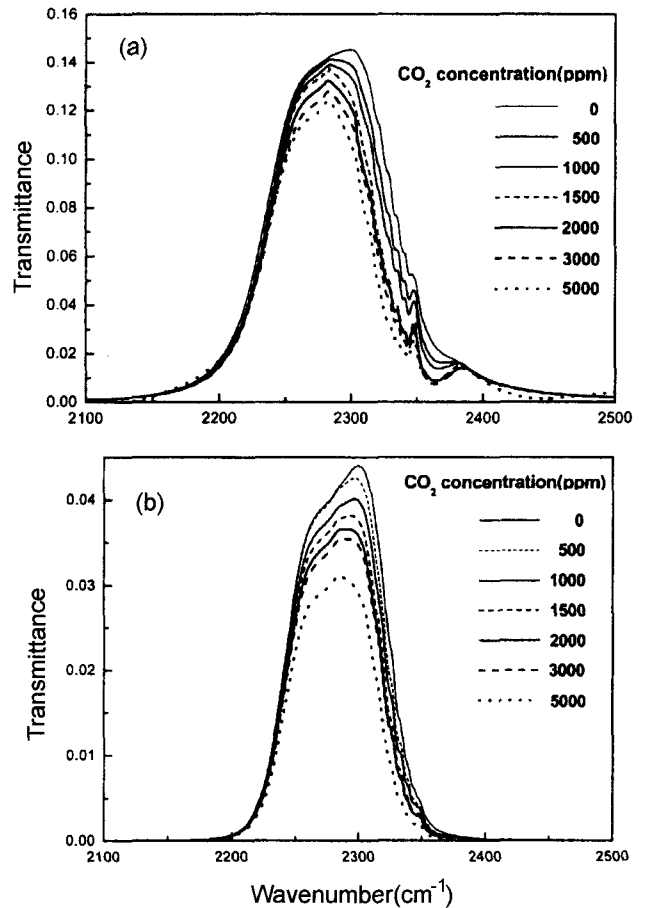


Fig. 8. Transmission spectra of single filter (a) and double filter (b) as a function of CO₂-gas concentration.

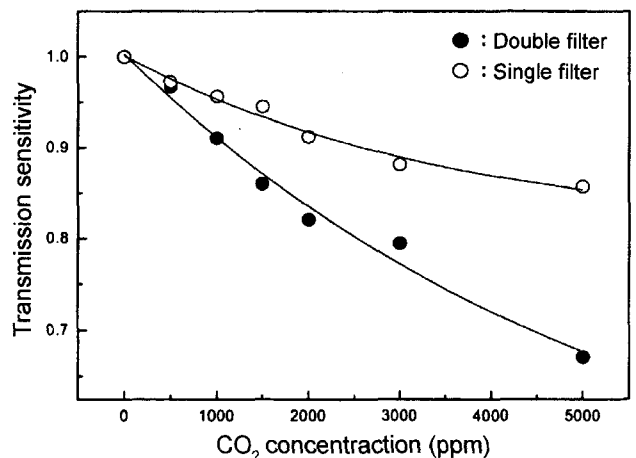


Fig. 9. Transmission sensitivity of single filter and double filter as a function of CO₂-gas concentration.

4. 결 론

고굴절률(H)과 저굴절률(L) 물질인 Ge와 SiO₂를 다층 박막으로 제작하여 박막의 광학적 특성을 연구하였고, 이를 기

초로 하여 대역투과 필터의 다층박막을 설계, 제작하였다. 단층 박막의 굴절률과 소광계수는 분광광도계로 측정된 투과율 곡선으로부터 포락선 방법을 이용하여 기준파장에 대하여 Ge와 SiO₂는 각각 4.167, 1.376으로 결정하였고, 시행착오를 최소화 할 수 있는 16층 구조를 지닌 광학적 대역투과 필터(optical band-pass filters)를 제작하여 CO₂ 가스의 흡수대와 일치하는 광학필터의 투과감도를 조사하였다.

제작된 광학적 대역투과 필터(BPF)의 특성은 4300 nm를 기준으로 반가폭 204 nm, 투과율 58.2%로 설계치에 비해 낮은 투과율을 보였지만, CO₂ 흡수대를 만족하는 범위였다. FT-IR장치 내에 감지실을 설치하여 단식 필터(KBr + BPF)와 복식 필터(BPF + BPF)의 CO₂ 감도특성을 비교측정 하였다. 측정된 CO₂의 농도는 500 ppm 단위로 500~5000 ppm의 범위까지 관찰하였는데, 복층필터는 단층필터에 비해 noise가 작은 간결한 투과 스펙트럼과 큰 투과 감도 기울기를 가지는 우수한 투과 감도특성을 보였다.

REFERENCES

1. D. H. Kim, J. Y. Yoon, H. C. Park and K. H. Kim, "Sensing Characteristics of La₂O₃-coated SnO₂ Thick Film to CO₂ Gas," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**(5), 564-569 (1999).
2. D. H. Kim, S. H. Lee and K. H. Kim, "Sensing Characteristics of Thin Pt/SnO₂ Composite Film to CO Gas," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(12), 1135-1139 (2000).
3. D. H. Kim, J. Y. Yoon, H. C. Park and K. H. Kim, "Gas Sensing Characteristics of La₂O₃-SnO₂ Thick Film to CO₂ Gas," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**(3), 301-306 (1999).
4. D. H. Kim, J. Y. Yoon, H. C. Park and K. H. Kim, "Fabrication and Characteristics of CO₂-gas Sensor using Li₂CO₃-Li₃PO₄-Al₂O₃ Electrolyte and LiMn₂O₄ Reference Electrode," *Sensors and Actuators B*, **76**, 594-599 (2001).
5. A. Dubbe, M. Wake and Y. Sadaoka, "Yttria/Carbonate Composite Solid Electrolytes for Potentiometric CO₂ Sensors," *Solid State Ionics*, **96**, 201-208 (1997).
6. H. Narita, Z. Y. Can, J. Mizusaki and H. Tagawa, "Solid State CO₂ Sensor using an Electrolyte in the System Li₂CO₃-Li₃PO₄-Al₂O₃," *Solid State Ionics*, **79**, 349-353 (1995).
7. N. E. Agbor, M. C. Petty and A. P. Monkman, "Polyaniline Thin Films for Gas Sensing," *Sensors and Actuators B*, **28**, 173-179 (1995).
8. N. E. Agbor, J. P. Cresswell, M. C. Petty and A. P. Monkman, "An Optical Gas Sensor Based on Polyaniline Langmuir-Blodgett Films," *Sensors and Actuators B*, **41**, 137-141 (1997).
9. J. P. Dakin, B. H. Wiegand and H. O. Edwards, "Progress with Optical Gas Sensors using Correlation Spectroscopy," *Sensors and Actuators B*, **29**, 87-93 (1995).
10. H. Alause, F. Grasdepot, J. P. Malzac, W. Knap and J. Hermann, "Micromachined Optical Tunable Filter for Domestic Gas Sensors," *Sensors and Actuators B*, **43**, 18-23 (1997).
11. F. Grasdepot, J. Suski, H. Alause, W. Knap and J. P. Malzac, "Domestic Gas Sensor with Micromachined Optical Tunable Filter," *Sensors and Actuators B*, **36**, 377-380 (1996).
12. D. Rossberg, "Optical Properties of the Integrated Infrared Sensor," *Sensors and Actuators A*, **54**, 793-797 (1996).
13. D. Bauer, M. Heeger, M. Gebhard and W. Benecke, "Design and Fabrication of a Thermal Infrared Emitter," *Sensors and Actuators A*, **55**, 57-63 (1996).
14. K. Takeuchi, T. Tanaka, M. Ikeda, *et al.*, "Highly Accurate CO₂ Gas Sensor Using a Modulation-type Pyroelectric Infrared Detector," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 221-227 (1993).
15. K. Shibata, T. Yokoo, K. Takeuchi, *et al.*, "A New-structure IR Gas Sensor," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 1898-1902 (1987).
16. J. C. Manifacier, J. Gasiot and J. P. Fillard, "A Simple Method for the Determination of the Optical Constants n, k and Thickness of a Weakly Absorbing Thin Film," *J. Phys.*, **E 9**, 1002-1004 (1976).
17. D. Minkov and R. Swanepoel, "Computerization of the Optical Characterization of a Thin Dielectric Film," *Opt. Eng.*, **32**, 3333-3337 (1993).
18. S. C. Chiao, B. G. Bovard and H. A. Macleod, "Optical-constant Calculation over an Extend Spectral Region: Application to Titanium Dioxide Film," *Appl. Opt.*, **34**, 7355-7360 (1995).
19. S. S. Yang and T. H. Song, "An Improved WSGGM-based Narrow Band Model for the CO₂ 4.3 μm Band," *Int. J. Therm. Sci.*, **38**, 228-238 (1999).
20. A. R. Forouchi and I. Bloomer, "Optical Dispersion Relations for Amorphous Semiconductors and Amorphous Dielectrics," *Phys. Rev. B*, **34**, 7018-7026 (1986).
21. A. R. Forouchi and I. Bloomer, "Optical Properties of Crystalline Semiconductors and Dielectrics," *Phys. Rev. B*, **38**, 1865-1874 (1988).
22. Essential Macleod (Ver. 8.2), Optical Coating Design Program (Thin Film Center Inc).
23. H. A. Macleod, *Thin-film Optical Filters* 2nd ed., pp. 234 (Macmillan, New York, 1986).
24. S. Laux and W. Richter, "Packing-density Calculation of Thin Fluoride Films from Infrared Transmission Spectra," *Appl. Opt.*, **35**, 97-101 (1996).
25. F. Flory, E. Pelletier, G. Albrand and Y. Hu, "Surface Optical Coatings by Ion Assisted Deposition Techniques: Study of Uniformity," *Appl. Opt.*, **28**, 2952-2959 (1989).
26. H. J. Cho and C. K. Hwangbo, "Optical Inhomogeneity and Microstructure of ZrO₂ Thin Films Prepared by Ion-assisted Deposition," *Appl. Opt.*, **35**, 5545-5552 (1996).
27. K. Shibata, T. Yokoo, K. Takeuchi, *et al.*, "A New-structure IR Gas Sensor," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 1898-1902 (1987).