

Винахід відноситься до галузі оптичного і напівпровідникового приладобудування, а саме до матеріалів для просвітлюючого, захисного та фокусуєного покриття елементів інфрачервоної оптики та приладів напівпровідникової фотоники (джерел інфрачервоного випромінювання, фотоприймачів, оптронів тощо), які працюють в ближній та середній ІЧ-області спектру.

Необхідність використання матеріалів, що заявляються, зумовлена тим, що для елементів інфрачервоної оптики та напівпровідникових приладів необхідні хімічно стійкі оптичні покриття прозорі в широкій 14 області спектру із заданим показником заломлення та великим питомим опором. Крім того вони повинні забезпечувати хорошу адгезію до матеріалу напівпровідникового приладу та узгодження з коефіцієнтом термічного розширення і бути технологічними у виготовленні.

Відомі матеріали [1] на основі складних халькогенідних стеклок (ХС) формули MM'_2X_4 , де $M = Zn, Cd, Mn, Eu$; $M' = Ga, In$; $X = S, Se$, які використовуються в якості матеріалів для оптичного покриття елементів інфрачервоної оптики. На основі цих стеклок отримані тонкі плівки прозорі в середній і далекій ІЧ областях спектру з високими показниками заломлення та низькою гігроскопічністю.

Недоліком використання даних матеріалів для оптичного захисту напівпровідникових приладів є: складність їх одержання (наявність двошкельової ампули з перетяжкою із кварцового скла, висока температура синтезу 550-1300K та витримка ампули в зоні нагрівника 50-55 годин), висока кристалізаційна здатність та не повна відповідність вимогам, які ставляться до матеріалів для оптичного захисту напівпровідникових приладів.

Відомі матеріали [2] для герметизації оптичних напівпровідникових приладів на основі складних халькогенідних стеклок, які вибрані в якості прототипу, що містять As (миш'як), Sb (сурму), S (сірку) і в які з метою пониження температури розм'якшення до 330-360 K додатково вводять Se (селен) і Br (бром) у відповідних пропорціях. Ці матеріали технологічні у виготовленні і відповідають вимогам, які ставляться до матеріалів, що використовуються для оптичного захисту напівпровідникових приладів.

Недоліком даних матеріалів є наявність у них летких токсичних компонентів As і Br, що потребує додаткових засобів з захисту працівників та запобіганню викидів цих компонентів в навколишнє середовище. Крім того використання ХС з низькою температурою розм'якшення, що заявлені у прототипі, для оптичного захисту напівпровідникових джерел 14 випромінювання, які працюють при підвищених температурах [3, 4], в процесі експлуатації приводить до погіршення їх роботи у зв'язку з розм'якшенням матеріалу покриття та втратою ним початкової форми, а також помутнінням, викликаним хімічною нестійкістю ХС, що містять Br.

В основу винаходу поставлена задача вибрати з відомих областей склоутворення такі сплави, які відповідали б вимогам, що ставляться до матеріалів для оптичного захисту приладів напівпровідникової фотоники, які працюють в ближній та середній ІЧ-області спектру, не містили б летких шкідливих компонентів та були прості у виготовленні.

Поставлена задача досягається використанням відомих склоподібних сплавів із багатокомпонентних халькогенідних систем $Ge(Pb)-Sb(Bi,Ga)-S(Se)$ в якості матеріалів для оптичного покриття напівпровідникових приладів. Дані ХС мають змішану структуру близького порядку (октаедричні, тетраедричні та пірамідальні структурні одиниці), що визначає їх мобільність та реверсивність до перебудови структури і зміни оптичних властивостей, а зміна хімічного складу ХС дозволяє вирішувати проблему узгодженості коефіцієнтів термічного розширення напівпровідникового приладу, корпусу і оптичного покриття. Фізико-хімічні та оптичні параметри халькогенідних склоподібних сплавів із багатокомпонентних систем $Ge(Pb)-Sb(Bi,Ga)-S(Se)$ приведені в таблиці.

Покращення оптичних та експлуатаційних параметрів приладів напівпровідникової фотоники зумовлене, головним чином, використанням оптичного покриття на основі багатокомпонентних ХС, що заявляються, у вигляді напівсферичної або куполоподібної поверхні, яка одночасно виконує механічний захист, ефект просвітлення напівпровідникового приладу та фокусування випромінювання з активного елемента напівпровідникового джерела.

Халькогенідні склоподібні сплави, що заявляються, одержують прямим вакуумним синтезом із елементарних компонент високої чистоти у відкачених до тиску 133 Па запаяних циліндричних тонкостінних кварцових ампулах з використанням вібраційного перемішування розплаву. Максимальна температура синтезу ХС складає 900-1100K, а тривалість процесу становить 15-20 годин. Охолодження розплаву проводять із швидкістю $50-200K\cdot cm^{-1}$.

Проведений аналіз фізико-хімічних і оптичних властивостей одержаних складних ХС показав, що всі стекла прозорі в області спектру 0,50-12,5мкм, мають малий коефіцієнт поглинання в цій області, питомий опір більше $10^9 Om\cdot cm$ при $T = 300K$, коефіцієнт лінійного розширення від $1,2\cdot 10^{-5}$ до $3,2\cdot 10^{-5} K^{-1}$, стійкі до агресивних середовищ, нерозчинні у воді та розбавлених кислотах. Показник заломлення змінюється в межах 2,0-2,9, а температура розм'якшення лежить в інтервалі 360-650K. Сила зчеплення для всіх вибраних стеклок складає не менше $8kg/cm^2$. Багаторазовий цикл «плавлення - охолодження» не приводить до появи смуг поглинання в спектрах прозорості цих стеклок.

Халькогенідні склоподібні сплави, що заявляються, за своїми фізико-хімічними та оптичними властивостями відповідають вимогам, які ставляться до матеріалів, що використовуються для оптичного покриття приладів напівпровідникової фотоники, які працюють в ближній та середній ІЧ-області спектру.

Ефект просвітлення активного елемента в напівпровідниковому джерелі ІЧ випромінювання відбувається за рахунок збільшення критичних кутів виходу випромінювання з активного елемента напівпровідникового приладу при розміщенні його в середовищі з показником заломлення n , що задовольняє умові:

$n_c < n < n_k$, де n_c - показник заломлення середовища; n_k - показник заломлення кристалу. Розрахунки проведені авторами [5] показали, що здійснюючи герметизацію випромінюючого активного елемента оптично прозорим матеріалом відповідної форми (наприклад, у вигляді напівсфери, або сфери Вейерштраса) з показником заломлення, близьким до показника заломлення напівпровідника, можна теоретично підвищити коефіцієнт виводу випромінювання приблизно на порядок. Перевага такого способу підвищення ефективності випромінювання напівпровідникового елемента полягає в його простоті і технологічності, а також в можливості одночасного забезпечення захисту напівпровідникового елемента від механічних пошкоджень, впливу оточуючого середовища та керування діаграмою направленості випромінювання.

Відомі високотехнологічні способи нанесення оптичного покриття на основі епоксидних смол або компаундів для напівпровідникових елементів з використанням прес-форм. Однак, відомі епоксидні смоли та компаунди не мають задовільний коефіцієнт пропускання в середній інфрачервоній області спектра та не відповідають

вимогам, що ставляться до матеріалів для оптичного захисту приладів напівпровідникової фотоніки, які працюють в середній ІЧ-області спектру.

Оптичні покриття на основі ХС, нанесені з використанням прес-форм, задовільно відтворюють форму, але їхня поверхня є шорсткою, що суттєво зменшує зовнішній квантовий вихід випромінювання.

Відомий спосіб нанесення оптичного покриття [6], вибраний в якості прототипу, в якому відібрані однорідні кусочки ХС розміщували на попередньо нагрітій до необхідної температури напівпровідниковий елемент на якому вони одразу ж плавилися. Крапля скла набувала напівсферичну форму під дією сил тяжіння, поверхневого натягу, в'язкості та сил адгезійного змочування.

Недоліком даного способу нанесення оптичного покриття є низька відтворюваність напівсферичної форми внаслідок того, що вона утворюється плавленням окремих кусочків, використання тільки низькотемпературних ХС та низький рівень виходу працездатних напівпровідникових елементів, який пояснюється тим, що під дією сил тяжіння, поверхневого натягу і в'язкості розплавлені кусочки об'єднуються в одне ціле, при цьому відбувається неоднорідний перерозподіл сил поверхневого натягу і в'язкості ХС у різні сторони, що, при послідовному охолодженні, приводить до появи несправностей у вигляді відсутності електричного контакту між верхнім контактом напівпровідникового елемента та струмовиводами. Збільшення температури нагрівання напівпровідникового елемента приводить до зменшення в'язкості ХС і суттєвого зниження появи цього типу несправностей, проте при цьому втрачається задана форма оптичного покриття.

В основу винаходу поставлена задача розробити простий технологічний спосіб нанесення оптичного покриття на основі халькогенідних склоподібних сплавів для приладів напівпровідникової фотоніки, яке одночасно виконує механічний захист, ефект просвітлення напівпровідникового приладу та фокусування випромінювання з активного елемента напівпровідникового джерела.

Поставлена задача досягається тим, що в способі нанесення оптичного покриття на основі халькогенідних склоподібних сплавів, в якому подрібнені кусочки халькогенідного скла вміщували у кварцовий реактор, маса халькогенідного скла, внутрішній діаметр конусоподібної нижньої частини кварцового реактора і розміри оптичного покриття взаємозв'язані між собою, кварцовий реактор розміщений співвісно з нагрівником і виконує вертикальні переміщення через його верхню камеру до безпосереднього контакту з напівпровідниковим елементом, який знаходиться в його нижній камері і виконує горизонтальні переміщення, температура верхньої камери нагрівника не менше як на 100 К вище від температури розм'якшення халькогенідного скла, температура нижньої камери нагрівника не менше як на 10 К нижче за температуру розплавлення припою електричних контактів напівпровідникового елемента.

Одержання відтвореного оптичного покриття відбувається за рахунок того, що на попередньо нагрітій до необхідної температури напівпровідниковий елемент, вертикально зверху опускається підготовлена крапля розм'якшеного ХС певної маси і розмірів, яка утворилася під дією сил тяжіння, поверхневого натягу. в'язкості та сил змочування на виході кварцового реактора. Завдяки вертикальному переміщенню краплі ХС, при її контакті з напівпровідниковим елементом відбувається утворення оптичного покриття без повітряних прошарків між склом і елементом та без порушення електричних контактів. В прототипі, основною причиною низького виходу працездатних напівпровідникових елементів є досить часте порушення електричного контакту в результаті нанесення оптичного покриття.

Запропонований спосіб реалізується наступним чином:

Спочатку здійснюють деструкцію об'ємного халькогенідного скла. після чого подрібнені кусочки скла певної маси вміщують у кварцовий реактор з конусоподібною нижньою частиною, що знаходиться співвісно з нагрівником поза зоною його дії. Маса халькогенідного скла і внутрішній діаметр кварцового реактора вибираються в залежності від величини і геометрії оптичного покриття. Нагрівник містить дві камери з різною температурою всередині. Верхня камера нагрівається до температури не менше як на 100°C вище за температуру розм'якшення халькогенідного скла. Нижня камера, в яку вводиться напівпровідниковий елемент, нагрівається до температури не менше як на 10°C нижче за температуру розплавлення припою електричних контактів до напівпровідникового елемента. Вибір температури нижньої камери нагрівника залежить від температури плавлення припою електричних контактів, матеріалу корпусу і напівпровідникового елемента та адгезійних властивостей ХС. За допомогою механізму вертикального переміщення, кварцовий реактор із халькогенідним склом рухається з певною швидкістю вниз, проходячи через верхню камеру нагрівника. Швидкість руху кварцового реактора вибирається в залежності від температури розм'якшення ХС, яка задається хімічним складом, та маси ХС. Мала маса ХС і висока температура верхньої камери нагрівника приводять до того, що за час проходження кварцового реактора через неї, ХС швидко розм'якшується і під дією сили тяжіння через нижній отвір кварцового реактора у вигляді краплі попадає на напівпровідниковий елемент. Під дією поверхневого натягу і сил в'язкості ХС та адгезійного змочування напівпровідникового елемента, оптичне покриття набуває правильної напівсферичної форми. Після нанесення оптичного покриття, за допомогою механічного пристрою кварцовий реактор вертикально переміщують за зону дії верхньої камери нагрівника, а напівпровідниковий елемент з оптичним покриттям переміщують горизонтально за межі дії зони нижньої камери, де відбувається його охолодження до кімнатної температури. Нанесення оптичного покриття на наступний напівпровідниковий елемент відбувається аналогічно.

Кварцовий реактор виготовляють із тонкостінної трубки діаметром 10-15мм, нижній кінець якого має конусоподібну форму з внутрішнім діаметром 2-5мм і узгоджується з величиною оптичного покриття та геометрією напівпровідникового елемента. Температура нижньої камери нагрівника підбирається експериментально. В нашому випадку вона складає 320-360K, що забезпечує задану форму та хорошу адгезію оптичного покриття до напівпровідникового елемента. Температура верхньої камери нагрівника складала 650K при використанні халькогенідних склоподібних сплавів системи Pb-Ge-Se або 570K для стеклов системи Ge-Ga-Se. Багаторазовий цикл нагрівання-охолодження не приводив до зміни складу ХС та появи смуг поглинання в області прозорості даних ХС. Фізико-хімічні та оптичні параметри халькогенідних склоподібних сплавів із багатокомпонентних систем Ge(Pb)-Sb(Bi,Ga)-S(Se) приведені в таблиці. Проведені експерименти, з використанням даного способу нанесення оптичного покриття, показали високу відтворюваність заданих форм оптичного покриття. Коефіцієнт виходу працюючих напівпровідникових елементів становив 95% із 100 напівпровідникових елементів вибраних для експерименту і може бути підвищений до 99% за рахунок відповідної кваліфікації працівника або повної автоматизації процесу.

Оптичні покриття різної форми, що були одержані запропонованим способом для випромінюючих напівпровідникових елементів, підвищили потужність їх випромінювання у 2,5-3,0 рази та суттєво звузити діаграму направленості випромінювання вздовж оптичної осі з 180° до 60°. Напівпровідникові елементи з оптичним покриттям були механічно стійкими і зберігали свої параметри після дії на них вібраційних навантажень в діапазоні частот від 10 до 500 Гц на вібростенді ВЭДС-400А.

За п. 3 формули винаходу, який відрізняється тим, що для розширення класу багатокомпонентних ХС із підвищеною температурою розм'якшення, які можуть бути використані для нанесення оптичного покриття, кварцовий реактор знаходиться всередині верхньої камери нагрівника, а подрібнені кусочки ХС подаються в реактор за допомогою відповідного механізму. Вміщення малих подрібнених кусочків ХС певної маси у нагрітий кварцовий реактор приводить до їх майже миттєвого розм'якшення, що підвищує продуктивність даного способу.

За п. 4 формули винаходу, який відрізняється тим, що для підвищення потужності випромінювання напівпровідникового елементу вздовж осі випромінювання, після нанесення оптичного покриття напівпровідниковий елемент вертикально повертають на 180° для одержання витягнутої напівсфери. Така форма оптичного покриття дозволяє звузити діаграму направленості випромінювання вздовж оптичної осі з 60° до 40°.

За п. 5 формули винаходу, який відрізняється тим, що для підвищення потужності випромінювання напівпровідникового елементу та звуження діаграми направленості вздовж осі випромінювання, оптичне покриття одержують у формі циліндричної поверхні з напівсферичним верхом. Таку форму оптичного покриття одержують розміщенням знімної циліндричної фторопластової трубки відповідного діаметру на корпусі напівпровідникового елементу. Використовуючи таку форму оптичного покриття, вдається збільшити потужність випромінювання напівпровідникового елементу в 3-4 рази, по відношенню до потужності випромінювання напівпровідникового елементу без покриття та звузити діаграму направленості випромінювання до 15°.

Оптичні покриття на основі склоподібних сплавів із багатокомпонентних ХС суттєво покращують оптичні та експлуатаційні параметри приладів напівпровідникової фотоніки, а також одночасно виконують механічний захист, ефект просвітлення напівпровідникового приладу та фокусування випромінювання з активного елемента напівпровідникового джерела. Запропонований спосіб нанесення оптичного покриття на основі склоподібних сплавів із багатокомпонентних ХС для приладів напівпровідникової фотоніки є простим і технологічним.

Джерела інформації

[1] Патент України № 22723. Матеріали для оптичних покриттів, МПК СОЗС 17/00, G03C 1/705. Опуб. 07.04.1998.

[2] Стекло. АС СССР № 912697, М.Кл. СОЗС 3/12, Опуб. 17.03.82, Бюл.№ 10.

[3] Патент РФ №2154324. Полупроводниковый источник инфракрасного излучения, МПК H01L33/00, Опубликованый 2000.08.10.

[4] Боглов С.С., Головач й.й.. Кабаций В.Н. и др. ИК-излучатели с безбарьерным механизмом инъекции. - Автометрия. -1989. -№4. -С. 85-88.

[5] Берг А., Дин П. Светодиоды. -М.: Мир. -1979. -686с.

[6] Билинец Ю.Ю., Химинец В.В., Головач Й.Й., Цигика В.И. Защитные покрытия диодных источников излучения в средней ИК-области спектра. - Электронная техника. Сер.6. -Материалы. -1985,-Вып.9(208). -С.70-73.

Таблиця

Система	Температура розм'якшення T_g, K	Коефіцієнт лінійного розширення $\alpha \times 10^{-5}, K^{-1}$	Показник заломлення $n(\lambda = 3 \mu m)$	Густина $\rho, g/cm^3$	Область прозорості, мкм
Ge-Sb-S	480-510	1,4-2,2	2,1-2,7	2,7-4,3	0,5-11,5
Ge-Sb-Se	410-580	1,5-3,2	2,2-2,8	4,2-5,0	0,6-12,5
Ge-Bi-S	470-500	1,2-2,8	2,0-2,4	3,6-5,1	0,6-11,5
Ge-Bi-Se	360-570	1,3-2,9	2,1-2,5	3,5-5,1	0,8-12,5
Ge-Pb-S	540-620	1,7-2,0	2,3-2,8	3,1-5,1	0,6-12,5
Ge-Pb-Se	440-550	1,5-1,8	2,2-2,9	4,7-6,3	0,7-12,5
Ge-Ga-Se	500-650	1,5-2,3	2,1-2,7	4,2-5,2	0,5-12,5