

Разработанные материалы (клеевые композиции УК-1У и УК-1МУ) в настоящее время широко применяются в технологии изготовления электрических модулей с одно- и многоэлементными фотоприемниками неохлаждаемого и охлаждаемого типов на основе различных полупроводниковых соединений (PbS, PbSe, CdHgT).

Новые материалы можно рекомендовать для использования в любых новых разработках фотоэлектронных модулей в оптоэлектронике в качестве конструкционных клеев для прецизионной и почти мгновенной склейки стекла кварца сапфира и приклейки их к металлам; в качестве оптических клеев для видимой и ближней областях ИК-спектра, для приклейки оптических деталей (линз, диафрагм) к фоточувствительным элементам; в качестве герметиков и заливочных составов для

крепления кабелей и герметизации различных узлов фотоэлектроники работающих в интервале температур от -196 до $+100$ °С, а также в любых других отраслях приборостроения для аналогичных целей.

Л и т е р а т у р а

1. А. с. 294472. Способ получения полисилоксануретанов/ Антипова М. А., Макарова Л. И. и др., 1970.
2. А. с. 318339. Герметик для полупроводниковых структур/ Антипова М. А., Буткевич В. Г. и др., 1971.
3. Пат. 2048485 Клеевая композиция/ Антипова М. А., Макарова Л. И. и др., 1995.
4. А. с. 592157. Способ получения смолы с уретановыми группами/ Беляев В. П., Евсеева Ю. А. и др., 1978.
5. Антипова М. А., Глобус Е. Р. и др. Новые заливочные полимерные компаунды для фотоприемников и фотоприемных устройств// Прикладная физика. 2004. № 3. С. 109.

Статья поступила в редакцию 23 октября 2004 г.

Structural polymer adhesives of high manufacturability, for photoreceiver's modules construction

M. A. Antipova, B. N. Drajnikov, U. A. Kazarova, K. I. Yasnova
Orion Research-and-Production Association, Moscow, Russia

Several adhesives with high speed of calcification were formed for capsulation and construction of photoreceivers and construction nodes of electronic technique for the homing systems. New adhesives have an optimum combination of physic-chemical characteristics in the field of adhesion and mechanical durability, optical transparency in the IR-range, cryogenics and high thermal resistance (-196 ÷ $+100$ °C) and essentially the manufacturability due to the high speed of calcification. Comparative operating characteristics and some fields of application in the production of photoreceivers and photoreceiver devices of developed adhesives, are published in this article. Some recommendation of its application in optoelectronic technique are also mentioned here.

УДК 681.7.064.4:621.383.4/5

Полупроводниковые оптические фильтры для фотоприемников

Ю. А. Глебов, Н. Ю. Зверева, Ю. А. Казарова, О. Г. Ревзина, Л. С. Шендерович
ФГУП «НПО "Орион"» — Государственный научный центр РФ, Москва, Россия

Рассмотрены оптические фильтры из полупроводниковых материалов, используемые для ограничения коротковолновой спектральной чувствительности фотоприемников. Дана сравнительная оценка возможностей различных материалов при совмещении функций фильтров и вакуумно-плотных входных окон с учетом стойкости к воздействию технологических факторов при механической обработке, просветлении и заделке в корпус. Приведены результаты последних исследований по разработке способов сдвига спектральной границы пропускания полупроводниковых фильтров с помощью многослойных интерференционных покрытий.

Использование спектральных фильтров, пропускающих излучение в заданном интервале спек-

тра, широко распространено в ИК-технике, так как исключает нежелательные составляющие спектра

излучения объектов и существенно улучшает отношение полезного сигнала к сигналу от фона. Это отношение тем больше, чем больше крутизна спектральной характеристики пропускания фильтра. Наибольшей крутизной обладают так называемые “отрезающие” интерференционные фильтры, удовлетворяющие условию

$$\tau_{\lambda < \lambda_0} \cong 0, \quad \tau_{\lambda > \lambda_0} \cong 0,1.$$

Подобные фильтры изготавливают обычно нанесением на прозрачную подложку многослойных интерференционных покрытий с чередующимися слоями толщиной $\lambda_0/4$ высокого (H) и низкого (L) показателей преломления вида $[H/2LH/2]^m$. К сожалению, область минимального пропускания $\Delta\lambda_0$ таких фильтров в зоне $\lambda \leq \lambda_b$, как правило, не превышает $\Delta\lambda_0 \leq 0,35\lambda_0$ и лишь у некоторых систем, например Te—MgF_2 , достигает $0,8 \lambda_0$. Излучение в широкой области спектра подавляется обычно путем нанесения на отдельные подложки нескольких систем указанного вида, сдвинутых по спектру на $\Delta\lambda_0$.

Последнее, наряду с конструктивным усложнением, вызывает дополнительные потери излучения, в результате чего пропускание таких “сложных” систем в максимуме не превышает 60—70 %. Для подавления коротковолнового фона можно использовать собственное поглощение полупроводников. Полупроводниковые фильтры относятся к классу абсорбционных оптических фильтров и могут применяться как в сочетании с интерференционными фильтрами, так и самостоятельно (рис. 1 и 2). Оптические свойства полупроводников определяются, главным образом, собственным и примесным поглощением, а также поглощением на свободных носителях, особенно при больших длинах волн. Собственное поглощение полупроводников обусловлено переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости. От ширины запрещенной зоны зависит спектральная (длинно-

волновая) граница полосы поглощения. В примесных полупроводниках поглощение проявляется только при очень низких температурах. Уже давно для оптических целей используются кристаллы германия и кремния [1]. Сравнительно недавно стали применяться бинарные соединения типа арсенида и антимонидов индия и кадмия (см. рис. 2). Полупроводниковые кристаллы и пленки являются перспективными оптическими материалами ввиду возможности синтеза большого числа полупроводниковых соединений с различными оптическими свойствами. Примером может служить тройное соединение $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, в котором вариацией величины x можно изменять спектральную границу полосы поглощения в широких пределах.

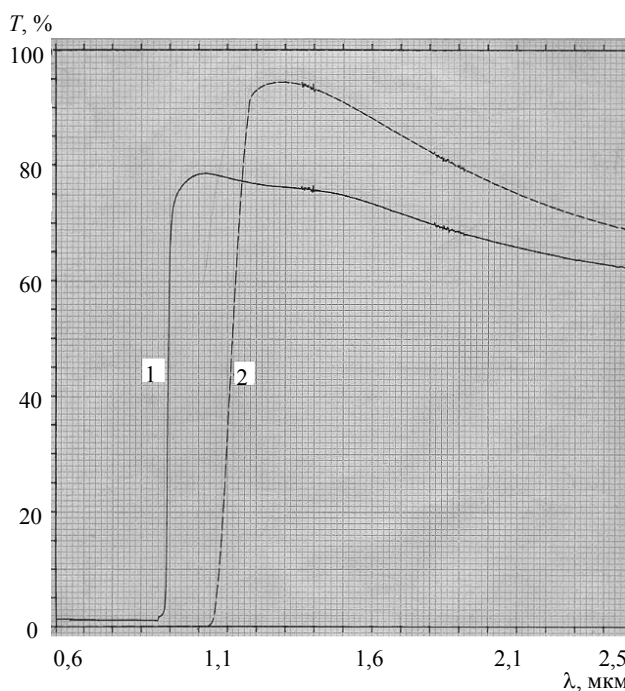


Рис. 1. Полупроводниковые оптические фильтры GaAs (1) и Si (2) для фотоприемников на основе Si и InGaAs

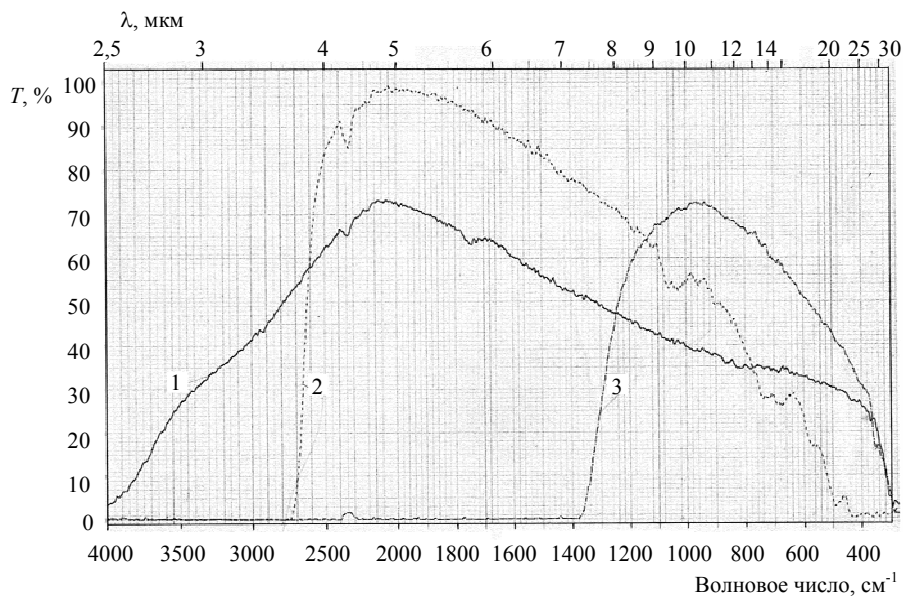


Рис. 2. Полупроводниковые оптические фильтры CdSb (1), InAs (2), InSb (3) для фотоприемников КРТ, InSb и пироэлектриков

Важной оптической характеристикой является также излучательная способность полупроводникового материала в спектральной зоне полосы поглощения, что необходимо учитывать при разработке пороговых фотоприемников.

Конструктивное оформление оптических фильтров в корпусе фотоприемника связано с необходимостью прочного, часто вакуумно-плотного прикрепления к металлическим, стеклянным или иным деталям корпуса. Жесткие технические требования, предъявляемые к качеству изделий, которым должны удовлетворять фотоприемники во время эксплуатации, побуждают конструкторов обращаться к надежным способам закрепления фильтров — сварке, высокотемпературной пайке, приклейке с нагревом и др. [2]. В свою очередь это побуждает технологов по разработке оптических фильтров использовать такие материалы и оптические покрытия, которые бы соответствовали предъявляемым эксплуатационным и технологическим требованиям.

Без высокопрочных оптических покрытий развитие производства ИК-фотоприемников было бы затруднено. В этом состоит основное отличие производства оптических покрытий для фотоприемников от общепринятых методов производства оптических покрытий в оптико-механической промышленности.

Таким образом обобщен опыт использования полупроводниковых материалов и разного типа покрытий для них применительно к оптическим элементам фотоприемников: входным окнам, охлаждаемым и неохлаждаемым спектральным фильтрам, иммерсионным линзам, дихроичным элементам. Рассмотрены полупроводниковые материалы, нашедшие практическое применение в практике разработки фотоприемников: монокристаллы кремния, германия, арсенида и антимонида индия, арсенида галлия.

Общим для всех перечисленных материалов являются:

наличие спектральной границы пропускания, определяемой величиной ширины запрещенной зоны, что дает возможность для весьма эффективного ограничения коротковолнового фона;

большой показатель преломления, что обуславливает значительные френелевские потери и делает обязательным просветление поверхности этих материалов

Анализ материалов

Ниже дан сравнительный анализ достоинств и недостатков материалов, используемых для изготовления оптических элементов фотоприемников в порядке расположения спектральной границы пропускания, и рассмотрены имеющиеся на сегодняшний день наиболее эффективные способы получения высокопрочных покрытий для этих материалов для разных диапазонов спектра.

• **Арсенид галлия** ($\lambda_b = 0,88$ мкм; $n = 3,2$) (см. рис. 1, кривая 1).

Достоинства:

высокая крутизна спектральной характеристики пропускания обуславливает эффективное отсекание видимой части спектра, что позволяет сравнивать фильтры из арсенида галлия с интерференционными фильтрами “отрезающего” типа. Тем самым обеспечивается возможность эффективного использования фотоприемников на основе Si и InGaAs, чувствительных в ближней ИК-области спектра;

прозрачность в широком диапазоне спектра дает возможность использовать оптические элементы из GaAs при разработке многоспектральных ИК- и лазерных систем, имеющих один входной оптический канал;

возможность эффективного просветления;

налаженный промышленный выпуск монокристаллов и эпитаксиальных слоев.

Недостатки:

наличие мышьяка обуславливает токсичность при оптической обработке элементов и ионном травлении подложек.

- **Кремний** ($\lambda_b = 1,0$ мкм; $n = 3,44$) (см. рис. 1, кривая 2).

Достоинства:

высокая твердость при незначительном количестве образующихся в поверхностном слое при механической обработке дислокаций позволяет получать высокое качество полированной поверхности и хорошие эксплуатационные свойства покрытий;

сравнительно небольшой коэффициент поглощения в диапазоне спектра 1,5—8,0 мкм обеспечивает высокое пропускание материала после его просветления;

возможность нанесения суперпрочных просветляющих покрытий описанным ниже способом автоэпитаксии;

слабый сдвиг границы спектрального пропускания и незначительное поглощение на свободных носителях при увеличении температуры;

нерастворимость в воде поверхностного окисленного слоя, что обеспечивает хорошую влагостойкость покрытий;

возможность получения высоконадежного вакуумно-плотного соединения со стеклянным баллоном методом высокочастотной сварки;

доступность и сравнительно небольшая цена материала.

Недостатки:

наличие значительной полосы поглощения в области спектра 9—10 мкм;

близкая граница спектрального пропускания и недостаточно эффективное устранение фоновой засветки от солнца;

невозможность прямой пайки, трудности металлизации кромки под запайку.

- **Германий** ($\lambda_b = 1,7$ мкм, $n = 4,0$).

Достоинства:

более эффективное по сравнению с кремнием устранение солнечной засветки;

высокая прозрачность в диапазоне спектра 1,7—14 мкм;

эффективность при использовании иммерсионных фотоприемников за счет большого показателя преломления;

возможность надежной вакуумно-плотной пайки в металлических корпусах.

Недостатки:

существенная зависимость свойств приповерхностного полированного слоя от способа и режимов полировки, появление микротрещин в местах выхода дислокаций;

недостаточная твердость и хрупкость провоцируют появление царапин при сборке фотоприемников и их эксплуатации;

зависимость оптических свойств от нагрева: сдвиг границы спектрального пропускания, уменьшение величины коэффициента пропускания;

сильное окисление поверхности с образованием растворимого в воде слоя двуокиси германия, что создает проблемы при нанесении оптических покрытий для фотоприемников, эксплуатирующихся во влажной среде;

дефицитность и дороговизна материала.

- **Арсенид индия** ($\lambda_b = 3,8$ мкм (300 К) (см. рис. 2, кривая 2); $n = 3,45$; $\lambda_b = 3,0$ мкм (77 К)).

Граница пропускания фильтров из арсенида индия находится в спектральной зоне чувствительности охлаждаемых фотоприемников на основе PbSe и InSb. Широкое использование этих изделий в современной ИК-технике предопределяет важность оптимизации параметров, т. е. вопросы оптической фильтрации в диапазоне спектра 3—5 мкм представляют значительный интерес.

Достоинства:

коэффициент поглощения излучения в зоне прозрачности имеет сравнительно малую величину, следовательно, допускается использование более объемных и прочных оптических элементов. При этом увеличивается крутизна спектральной характеристики их пропускания;

подложки хорошо выдерживают воздействие плазмы (аргон) без существенной диссоциации поверхностного слоя, что позволяет использовать метод ионного осаждения покрытий, т. е. осуществлять качественное просветление;

налаженный промышленный выпуск монокристаллов и эпитаксиальных слоев.

Недостатки:

зависимость положения спектральной границы пропускания от температуры. Так называемые “холодные” фильтры, расположенные на апертурной диафрагме фотоприемника, охлаждаются медленней, чем ФЧЭ, что может негативно отразиться на временных параметрах выхода на режим систем тепловидения. Для систем тепловидения этот недостаток не является существенным;

наличие мышьяка обуславливает токсичность при оптической обработке элементов и ионном травлении подложек.

- **Антимонид индия** ($\lambda_b = 7,6$ мкм (300 К) (см. рис. 2, кривая 3); $n = 4$; $\lambda_b = 5,5$ мкм (77 К)).

Оптические фильтры из антимонида индия находят применение в фотоприемниках для диапазона спектра 8—14 мкм (КРТ, пироэлектрики).

Достоинства:

менее высокая стоимость по сравнению с интерференционными фильтрами;

налаженный промышленный выпуск монокристаллов.

Недостатки:

высокий коэффициент поглощения при температуре 300 К является ограничением для использования массивных оптических элементов. Для достижения приемлемых значений коэффициента пропускания толщина пластинки InSb не должна превышать 0,15—0,2 мм. Для использования таких тонких и хрупких пластинок необходимо принимать специальные меры, например, размещение их между двумя пластинами из BaF_2 ;

зависимость положения спектральной границы пропускания от температуры. При охлаждении до температуры жидкого азота граница фильтра смещается в сторону коротких длин волн более чем на 2 мкм;

подложки не выдерживают воздействия плазмы (аргон), разложение поверхностного слоя приводит к резкому уменьшению пропускания, что затрудняет получение просветляющих покрытий.

Оптические покрытия для полупроводниковых фильтров

Начиная с 70-х годов в процессах просветления входных окон ФП из германия и кремния в НПО “Орион” были использованы методы ионного осаждения просветляющих покрытий — реактивное катодное распыление и ионно-термическое осаждение [3, 4], поскольку общепринятый тогда метод термического испарения в вакууме имел весьма низкий процент выхода годных корпусов именно по причине дефектов покрытий.

Использование конденсации вещества из плазменного состояния в условиях высокой плотности и энергии частиц открыло качественно новые пути создания пленок и многослойных покрытий. Как известно, высокая прочность слоев, осажденных в вакууме в присутствии плазмы газового разряда, объясняется увеличенной энергией осаждения, которая выделяется при столкновении разогнанных в электрическом и магнитном полях частиц с подложкой. При этом преодолевается энергетический барьер, препятствующий возникновению устойчивого осадка.

В том случае, когда нанесение производится на подложки из полупроводников, картина образования осадка приобретает свои особенности, связанные с наличием слоя пространственного заряда у свободной поверхности полупроводника. Для достижения оптимальных результатов для каждого вида полупроводниковой подложки необходим индивидуальный выбор параметров плазмы, способа осаждения (распыление на постоянном токе, в импульсном режиме или в высокочастотном по-

ле) с учетом физико-химических особенностей данного материала. Например, в отличие от термостойких подложек типа германия и кремния подложки из антимонида индия легко разлагаются в плазме разряда с образованием в поверхностном слое металлической фазы, что приводит к снижению светопропускания. Для такого типа подложек был разработан метод импульсного распыления, который в сочетании с использованием магнетронов позволил исключить нежелательное явление.

Другим примером учета индивидуальной особенности материала подложки может служить использование плазмохимического метода при разработке просветляющих покрытий для иммерсионных германиевых линз фотоприемника ФС 9Э 46. В этом случае был выбран вариант просветления методом совместного распыления титановой и кремниевой мишеней в кислороде. Совокупный осадок имеет необходимый показатель преломления $n = 2,0$, однако повышение влагостойкости было достигнуто путем перевода окислов, присутствующих на поверхности германия, в водонерастворимое соединение германосиликатного типа благодаря наличию в осадке атомов кремния [5].

В настоящее время для условий серийного производства отработаны следующие базовые технологические процессы нанесения оптических слоев и многослойных систем.

1. Для диапазона спектра 0,4—6,0 мкм:

а — реактивное катодное распыление кремния, титан/кремния и циркония в кислороде с получением слоев SiO_2 ($n = 1,44$), смеси $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ($n = 2,0$), ZrO_2 ($n = 2,0$);

б — высокочастотное распыление мишеней SiO_2 и Si в аргоне с получением слоев SiO_2 ($n = 1,46$) и Si ($n = 3,44$).

2. Для диапазона спектра 6,0—14 мкм:

ионно-термическое осаждение в аргоне сульфида и селенида цинка, а также фторидов редкоземельных элементов с получением слоев ZnS ($n = 2,2$), ZnSe ($n = 2,4$), NdF_2 ($n = 1,5$), $\text{NdF}_2/\text{SrF}_2$ ($n = 1,45$) и др.

Для реализации указанных процессов имеются вакуумные технологические установки собственной разработки и модернизированное импортное оборудование.

Многослойные оптические покрытия

В связи с развитием приборостроения для гражданского применения наблюдается тенденция разработки фотоприемных устройств узкоцелевого назначения и “экономкласса”. Например, для выделения заданных полос поглощения в молекулярных спектрах газов и жидкостей или для индикации излучения определенных лазерных линий.

В таких случаях необходимо использовать узкополосные интерференционные фильтры. Целесообразно размещать их непосредственно в корпусе прибора. Сохраняют силу приведенные выше доводы о необходимости высокой прочности оптических покрытий. Кроме того, добавляются требования к стабильности полосы пропускания.

В последние годы в НПО "Орион" разработана и внедрена в производство технология получения высокопрочных и высокостабильных интерференционных спектральных фильтров по методу "окисных прослоек" [6]. Сущность метода состоит в следующем. На ориентированную нагретую кремниевую подложку в плазме газового разряда производится автоэпитаксиальное наращивание слоя кремния. Интерференционный эффект, благодаря которому достигается выделение спектральной зоны шириной 0,15 мкм, при коэффициенте пропускания $T = 85\%$ и $T_{bg} < 0,1\%$,

образуется в результате взаимодействия кремния с окисленными прослойками того же кремния в приповерхностном слое подложки. Прослойки расположены в соответствии со структурой расчетной интерференционной матрицы. По прочности такой фильтр соответствует монолитному кремнию, полоса пропускания обладает очень высокой стабильностью при самых жестких воздействиях.

Таким же способом были получены фильтры "отрезающего" типа как правосторонние, так и левосторонние (рис. 3 кривая 1). Например, интерференционное подавление спектральной зоны пропускания кремния 1,0—1,7 мкм как бы "превратило" кремний в германий (см. рис. 3 кривая 2). Многослойное покрытие, полученное в целях просветления поверхности кремния, увеличивает светопропускание в диапазоне спектра 3—5 мкм с $T = 53—99\%$ (рис. 4).

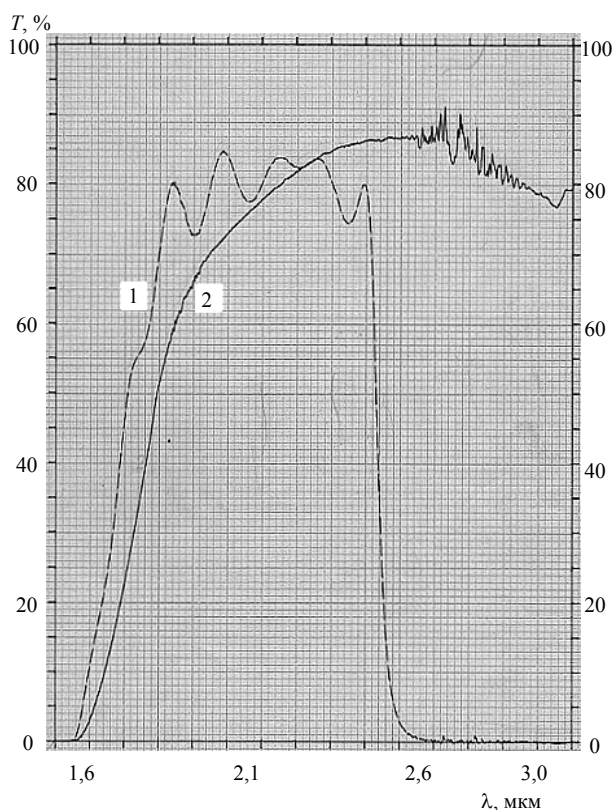


Рис. 3. Интерференционные фильтры для фотоприемников PbS, изготовленные методом окисных прослоек в слое кремния

Заключение

Приведены сравнительные характеристики полупроводниковых материалов, используемых для изготовления оптических элементов ИК-фотоприемников для диапазона спектра 0,8—15 мкм с рекомендациями по их применению с учетом технологических требований производства. Разработанные способы

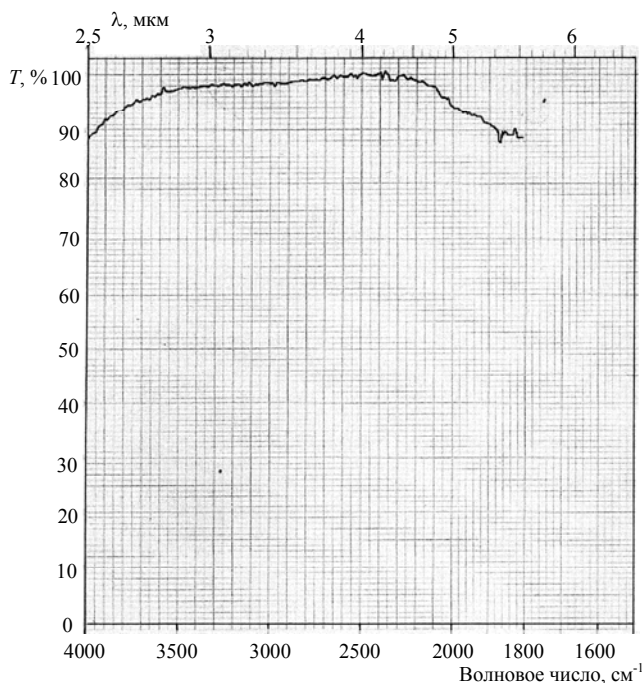


Рис. 4. Многослойное просветление кремния, выполненное по методу окисных прослоек для фотоприемников PbSe и пироэлектриков

нанесения высокопрочных оптических покрытий позволили значительно улучшить эксплуатационные характеристики фотоприемников.

Литература

1. Воронкова Е. М., Гречушиников Б. Н., Дистлер Г. И., Петров И. П. Справочное издание "Оптические материалы для ИК-техники". — М.: Наука, 1965.

2. Кондакова Л. В., Михайлова В. А. Стеклометаллические корпуса для полупроводниковых и электровакуумных приборов. — М.: Энергия, 1975.

3. Глебов Ю. А. Прочные интерференционные покрытия на кремнии.//Оптико-механическая промышленность. 1970. № 6. С. 38.

4. Глебов Ю. А., Кабакова З. Н. Получение оптических слоев сульфидов и селенидов из ионизированных молекулярных пучков: Тр. Института проблем материаловедения. — Киев, 1977.

5. Глебов Ю. А., Алмазов Ю. А. Высокопрочные слои для просветления германия// Оптико-механическая промышленность. 1970. № 9. С. 52.

6. Глебов Ю. А., Гольденвейзер А. А., Кабакова З. Н., Глобус Е. Р., Кондратьев В. А., Казанцев Г. А. Высокостабильные интерференционные спектральные фильтры ИК-фотоприемников для медицинского приборостроения// Сб. Продукция НПО "Орион" для гражданского приборостроения и народного хозяйства. — М.: НТЦ "Информатика", 1993. С. 30.

Статья поступила в редакцию 23 октября 2004 г.

Semiconductor optical filters for photodetectors

Yu. A. Glebov, N. Yu. Zvereva, O. G. Revzina, Yu. A. Kazarova, L. S. Shenderovich
ORION Research-and-Production Association, Moscow, Russia

Optical filters from semiconductor materials that are used for short wavelength photodetectors sensitivity restriction are considered. The comparative estimation of various materials possibility at a combination of filters and vacuum-dense input windows functions including the stability to effect of technology factors at machining, blooming and at closing up in the case is made. The effect of heating and cooling on the optical parameters of filters is considered. Results of last developments of spectral transmission boundary shift methods by multilayer interference coatings for example the "transmutation" of Si to Ge are given.

* * *