

关于二氧化碳激光器的锗窗

南开大学物理系激光小组

提 要

通过对锗的光吸收系数与电阻率关系的计算和对一些测量结果的分析以及制作激光器的实践表明:电阻率大于6欧姆·厘米左右的N型锗单晶在10.6微米附近都具有较低的光吸收系数,都可作为CO₂激光器的窗口材料,近本征的高阻锗单晶的吸收系数并不是最小,室温下光吸收系数极小值位于电阻率为14欧姆·厘米附近,随着温度升高,这个极小值的位置向电阻率小的方向移动。

目前,中小功率的二氧化碳激光器大都使用锗单晶作为窗口。锗在10.6微米处的光吸收较小;在空气中不潮解;导热性能和机械性能也比较好;而且抛光的锗片的表面的反射率较高(每一界面的反射率为36%),不需要镀膜反膜就可以做为CO₂激光器的部分透射的输出窗口。

激光器的窗口材料对于激光波长必须具有低的光学吸收系数,以免影响激光器的功率输出。而锗的光吸收系数与电阻率是有关的。选用多大电阻率的锗单晶好呢?过去,一般都认为选用近本征的高阻锗较好。由于实际工作的需要,我们对锗的光吸收系数与电阻率的关系做了一些初步的研究。通过对锗单晶的光吸收系数与电阻率的关系的计算和对一些测量结果的分析以及我们制作激光器的实践表明:选用电阻率大于6欧姆·厘米左右的N型锗单晶都可以,近本征的高阻锗单晶并不是最好,光吸收系数最小的是电阻率为14欧姆·厘米左右的锗单晶。

在半导体材料中的光吸收有:(1)本征吸收,只有光子能量 $h\nu \geq E_g$ 时(E_g 为半导体材料的禁带宽度, ν 为光波频率, h 为常数)才能引起本征吸收;(2)晶格振动吸收;(3)杂质吸收;(4)自由载流子的吸收;(5)其他原因引起的吸收。对于锗在10.6微米的情况,光子能量 $h\nu$ 为 1.19×10^{-13} 尔格,它小于锗在室温下的禁带宽度 $E_g = 0.66$ 电子伏特 $\approx 1.07 \times 10^{-12}$ 尔格,所以在10.6微米的本征吸收可以忽略。锗的晶格振动吸收带主要分布在大于14微米的波段,在10.6微米只有弱的多声子吸收,其吸收系数约为 0.02 厘米⁻¹,它随温度变化较慢而且与载流子浓度无关。用于CO₂激光器窗口的锗单晶,由于杂质较少,杂质吸收和其他吸收均很小,可以不考虑。因此,主要考虑锗中的自由载流子吸收。

在红外区域,半导体中的自由载流子的光吸收系数的经典公式可以近似写为

$$\alpha = \frac{e^3 \lambda^2 N}{2\pi m^2 n c^3 \mu} \quad (1)$$

式中, e 为电子电荷, λ 为光波长, n 为半导体材料的折射率, m 为浓度为 N 的载流子的有效

质量, μ 为载流子的迁移率, c 为光速。

由公式(1)可以看出, 在某一固定的波长, 吸收系数 α 与载流子浓度成正比, 与迁移率成反比。在半导体中, 一般地同时有电子和空穴两种载流子, 所以公式(1)更确切地应当为

$$\alpha = \frac{e^3 \lambda^2}{2\pi n c^3} \left[\frac{N_e}{m_e^2 \mu_e} + \frac{N_h}{m_h^2 \mu_h} \right] \quad (2)$$

式中, N_e 和 N_h 分别为电子和空穴的浓度, μ_e 和 μ_h 分别为电子和空穴的迁移率, m_e 和 m_h 分别为电子和空穴的有效质量。在室温下, 电阻率大于 1 欧姆·厘米的锗单晶, μ_e 和 μ_h 均为常数, m_e 和 m_h 的变化也很小, 因而公式(2)可进一步写成仅仅依赖于载流子浓度的函数

$$\alpha = S_e N_e + S_h N_h \quad (3)$$

式中 $S_e = \frac{e^3 \lambda^2}{2\pi m_e^2 n c^3 \mu_e}$, 称为电子的吸收截面,

$S_h = \frac{e^3 \lambda^2}{2\pi m_h^2 n c^3 \mu_h}$, 称为空穴的吸收截面。

因此, 只要知道了载流子的吸收截面和浓度, 就可以计算它的吸收系数。而半导体的电阻率与载流子浓度有一定的对应关系, 从而就可以知道电阻率与吸收系数的关系。

在半导体材料中, 电阻率 ρ 与电子浓度 N_e 和空穴浓度 N_h 之间的关系为

$$\rho = \frac{1}{N_e e \mu_e + N_h e \mu_h} \quad (4)$$

在非简并的半导体中, N_e 和 N_h 之间的关系有如下的经验公式:

$$N_e N_h = N_i^2 = 3.10 \times 10^{32} T^3 \exp\left(\frac{-0.785}{KT}\right) \quad (5)$$

式中 N_i 为在温度 T 时的本征材料的载流子浓度。在本征材料中 $N_e = N_h = N_i$ 。

联立方程式(4)和(5), 得到关于 N_e 的方程式及其解为

$$(e \mu_e \rho) N_e^2 - N_e + N_i^2 e \mu_h \rho = 0 \quad (6)$$

和

$$N_e = \frac{1 \pm \sqrt{1 - 4e^2 N_i^2 \mu_e \mu_h \rho^2}}{2e \mu_e \rho} \quad (7)$$

在室温下, 电阻率大于 1 欧姆·厘米的锗单晶, $\mu_e = 3900$ 厘米²/伏·秒, $\mu_h = 1900$ 厘米²/伏·秒^[4]。室温下的 $N_i = 2.6 \times 10^{13}$ (厘米⁻³)。将这些数值代入公式(7), 然后给出一个电阻率 ρ 的数值, 就可以求出两个 N_e 的值 (数值大的一个对应于 N 型材料中的电子浓度, 另一个对应于 P 型材料的电子浓度)。由 $N_e N_h = N_i^2$ 再求出两个 N_h 的数值。给出一组 ρ 的数值, 就可以求出对应的一组 N_e 和 N_h 值 (对应 N 型材料) 和另一组 N_e' 和 N_h' 值 (对应 P 型材料)。在 P 型材料中, N_e 的值随电阻率的减小而增大, N_h 的值随电阻率的减小而减小, 在 N 型材料中则相反。

由资料[8, 9]的理论计算和测量所得到的室温下的锗在 10.6 微米处的空穴吸收截面均为 6.4×10^{-16} 厘米²。而电子的吸收截面有以下几种不同的数值: 3×10^{-17} 厘米²^[8]、 4×10^{-17} 厘米² (载流子浓度为 $0.5 \sim 5 \times 10^{17}$ /厘米³)^[4]、 4.3×10^{-17} 厘米² (载流子浓度为 5×10^{17} /厘米³)^[7]、 6×10^{-17} 厘米² (载流子浓度为 7×10^{17} /厘米³)^[7]。由这些数值可看出: 电子吸收截面 S_e 随载流子浓度增加而变大, 这是因为载流子浓度增加引起迁移率减小而使 S_e 增大。作为 CO₂ 激光器

窗口用的锗材料中的电子浓度一般都小于 1×10^{16} /厘米³。所以,我们取 S_e 的数值为 3×10^{-17} 厘米² 左右较为适宜。将 $\mu_e = 3900$ 厘米²/秒·伏、 $\mu_h = 1900$ 厘米²/秒·伏、 $m_e = (0.90 \pm 0.04) \cdot m_0$ 和 $m_h = (0.30 \pm 0.05) m_0$ 分别代入 S_e 和 S_h 的表示式中,也可以得到 $S_h \approx 20 S_e$, 这样也能由已知的 S_h 的数值求出 $S_e \approx 3 \times 10^{-17}$ 厘米²。

现在,我们就可以利用公式(3)并代入 S_e 和 S_h 的值以及对应于不同电阻率的载流子浓度 N_e 和 N_h 来计算各种电阻率的材料自由载流子吸收系数。由计算得到的室温下 10.6 微米处的 N 型和 P 型锗的电阻率与自由载流子吸收系数的关系表示在图 1 中。

由图 1 可以看出理论计算曲线与室温下测量的吸收系数与电阻率的关系曲线^[5] 很好地符合。表明理论计算是正确的。

由图 1 也可以看出, P 型材料的吸收系数在所有的电阻率数值上都比 N 型材料大,这是由于 P 型材料中空穴浓度比 N 型中空穴浓度大很多,而空穴吸收截面又比电子吸收截面大 20 倍左右。

由图 1 还可以看出,对于 N 型材料,近本征的(电阻率约为 40~50 欧姆·厘米)锗单晶的吸收系数并不是最小。因为近本征的锗的空穴浓度与电子浓度接近相等,随着电阻率的降低,电子浓度增加,空穴浓度减小,在一定的电阻率范围内,尽管电子浓度增加比空穴浓度降低来得多些,但因空穴的吸收截面比电子的大 20 倍,所以吸收系数反而变小。当电阻率降低到 4 欧姆·厘米以下时,虽然空穴数目很少,但电子浓度增加很多,所以吸收系数又开始增大。因此在 N 型锗中,吸收系数的曲线有一个极小值,这个极小值的位置可以由(3)式求出

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \alpha}{\partial N_e} = \frac{\partial}{\partial N_e} \left[S_e N_e + S_h \frac{N_i^2}{N_e} \right] = 0 \\ N_e = \sqrt{\frac{S_h}{S_e}} N_i \approx 4.47 N_i \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

在 N 型锗中,在电子浓度等于本征电子浓度的 4.47

倍的锗的吸收系数最小,在室温下,这个电子浓度相当于电阻率值为 14 欧姆·厘米左右。

我们知道,锗的 10.6 微米的吸收系数随温度的升高而迅速变大,这对锗窗的使用有很大的影响,因而进一步探讨不同电阻率的锗在 10.6 微米的吸收系数随温度的变化是很有必要的。考虑到锗中两种载流子的吸收截面随温度(高于室温不太多)的变化相对于载流子随温度的变化是较小的,因而近似的可以认为吸收系数随温度的变化主要是由于载流子随温度的变化引起的。

根据室温下的电阻率与对应的 N_e 和 N_h , 可以进一步计算较高温度的 N_e 和 N_h 的数值。对于非简并的半导体材料,在杂质全部电离的情况下,电子浓度 N_e 与空穴浓度 N_h 之差 $N_r = N_e - N_h$ 保持不变。在 140~500°K 的温度范围内,只掺以 III-IV 族杂质的锗完全符合上述情况,即杂质全部电离达到饱和区, N_r 保持不变,因而有

$$N_r = N_e - N_h \quad (9)$$

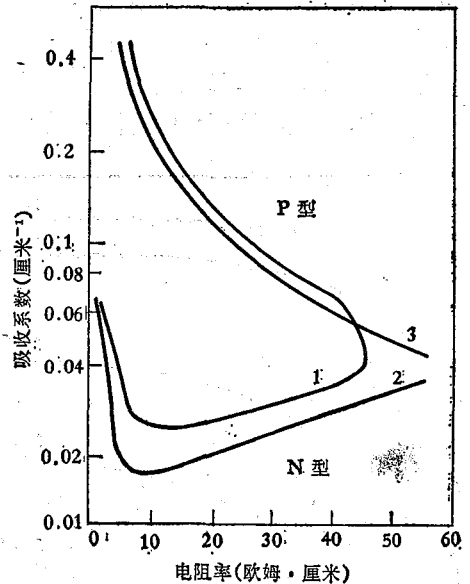


图 1 锗在 10.6 微米的自由载流子吸收系数与电阻率的关系(室温)

曲线 1: 理论计算的曲线
曲线 2、3: 测量的曲线^[5]

联立方程(5)和(9)得到

$$\left. \begin{aligned} N_e^2 - N_r N_e - N_i^2 &= 0 \\ N_h^2 + N_r N_h - N_i^2 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

解这两个方程得到

$$\left. \begin{aligned} N_e &= \frac{1}{2} N_r (1 + 4 N_i^2 / N_r^2)^{1/2} + 1 \\ N_h &= \frac{1}{2} N_r [(1 + 4 N_i^2 / N_r^2)^{1/2} - 1] \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

利用以上的式子和不同温度下的 N_i 的值, 分别计算出在 290°K、310°K、350°K、370°K 和 380°K 时的电阻率与载流子浓度的关系, 进而求得了在不同温度下锗的 10.6 微米的吸收系数与电阻率的关系曲线示于图 2 中。从图中可以看出, 随着温度的升高, 这个吸收曲线的极小值位置向电阻率小的方向移动, 例如在 300°K 时, 极小值位于 14 欧姆·厘米左右, 而在 310°K 时移到 10 欧姆·厘米左右。这是因为随着温度升高, 本征激发产生的载流子数目的增加为 $(\Delta N_h + \Delta N_e)$, 而原来的极小值位置所对应的电子浓度只增加 ΔN_e , 在高温下要使(8)式仍然成立, 就必须增大原来所对应的 N_e 的数值, 即所对应的室温下的电阻率变小。所以使吸

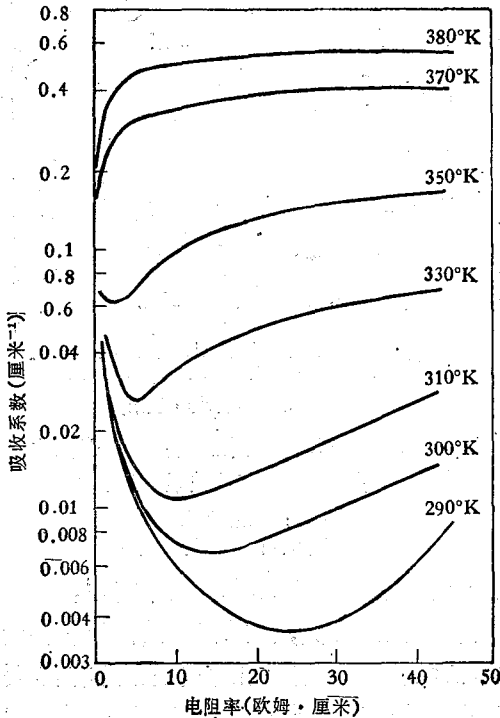


图 2 锗在 10.6 微米处的各种温度下自由载流子吸收系数与电阻率的关系

上面的分析表明, 锗片在升温条件下工作时, 电阻率在 10~20 欧姆·厘米间的 N 型锗也比近本征的 N 型材料为好。

我们利用现有的锗片做了透过率的初步测量。第一片锗为 N 型, 电阻率为 6~7 欧姆·厘米; 第二片锗片为 N 型, 电阻率为 35 欧姆·厘米。在室温及较高温度下, 这两种锗片的吸收系数基本上相同。

收曲线的极小值位置向电阻率小的方向移动。近本征的锗的吸收系数随温度变化的计算曲线与测量曲线一起表示在图 3 中。由图看出, 理论计算与测量曲线基本一致。说明计算的高温下的吸收曲线也能较好地反映实验的结果。

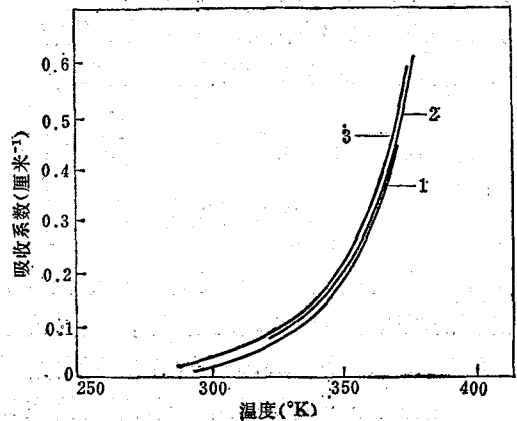


图 3 近本征锗在 10.6 微米的吸收系数与温度的关系
曲线 1: 理论计算的曲线 曲线 2: 测量曲线^[6]
曲线 3: 测量曲线

在我们制作的激光功率为 20~70 瓦的激光器中,使用了上述的两种锗片和其他的近本征的锗片作为窗口,激光器都运转正常。在激光功率较高时,窗片都用水冷却,否则由于吸收而使锗片温度升高,温度升高又使吸收系数变大,这样反复下去会使激光输出功率降低或使输出功率忽大忽小,严重的会使激光功率完全被吸收。

总之,由理论计算、吸收系数的测量结果和制作激光器的实践都表明:CO₂ 激光器的锗窗并不一定需要近本征的高阻锗。一般来说,电阻率大于 6 欧姆·厘米左右的 N 型锗都可以使用,而以 14 欧姆·厘米左右的最好(室温附近使用)。而且低电阻率的锗片热导率也比高阻的稍大。过去大多数单位都使用近本征的高阻锗单晶,这种高阻单晶要求材料很纯,不容易拉制,一般半导体厂也不能生产。而电阻率较低的锗单晶比较容易拉制,一般的半导体材料厂都能拉制。P 型锗单晶一般比 N 型锗单晶吸收大,不宜采用。另外,选择锗单晶时,还要考虑晶体的光学均匀性,同时位错和缺陷要少,因为位错和缺陷都会使吸收系数变大。

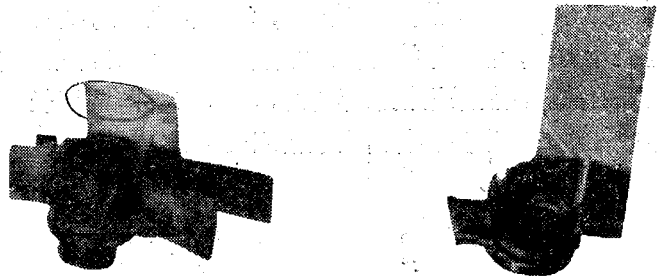
参 考 资 料

- [1] 黄昆,谢希德,“半导体物理” 北京科学出版社(1959年)。
- [2] T. S. 莫斯,“半导体光学性质” 上海科技出版社(1963年)。
- [3] J. S. 勃莱克莫尔,“半导体统计学” 上海科技出版社(1965年)。
- [4] J. L. Pankove, “Optical Processes in Semiconductors”, p. 75 (1971).
- [5] E. D. Capron, O. L. Brill; *Appl. Opt.*, **3**, 569 (1973)
- [6] P. A. Young, *Appl. Opt.*, **3**, 638 (1971).
- [7] H. Y. Fan *et al*, *Phys. Rev.*, **101**, 566 (1956)
- [8] W. Kaiser *et al*, *Phys. Rev.*, **91**, 1380 (1953).
- [9] H. B. Briggs *et al*, *Phys. Rev.*, **91**, 1342 (1953).
- [10] A. H. Kahn, *Phys. Rev.*, **97**, 1647 (1955).

(上接第 40 页)

石英管冷却的温度过低,因此,控制好石英管的处理温度和灌铅温度就可避免此类现象发生。

用“衬砂灌铅”方法封接的焊件,同样具有良好的气密性,我们用灵敏度为 10⁻¹⁰ 托·升/秒的氦质谱检漏仪检漏也查不出漏隙,因此,我们认为其漏气速率可以达到小于 10⁻¹⁰ 托·升/秒。焊件的允许工作温度为 280°C,而且由于焊料铅不在放电沟道中,焊料不致沾污管壁而影响灯的寿命。



铅与铜帽不沾

铅与石英管不沾

图 6 衬砂灌铅封接的非气密性焊接样品

总结上述两种工艺,衬砂灌铅工艺比较简单,费用也较低,成品率比较高,目前已用于小批试制生产。但是,三氧化二铅和铅蒸气对人体是有害的,必须注意劳动防护。工作时必需戴口罩,并在通风和抽气机下进行。由于我们工作做的很粗糙,数据也很不完全,尚需在实践中不断加以补充。