

连续大功率 CO₂ 激光器窗口用的 复合型砷化镓材料的研制

李光华 张国利

(冶金部有色金属研究总院)

提要: 采用 B₂O₃ 液封直拉法制备出高电阻率的复合型半绝缘砷化镓。该材料的吸收系数低, 红外透过率高, 热稳定性能良好。经使用证明, 完全能够满足连续大功率 CO₂ 激光器窗口要求。

Preparation of recombination-type GaAs materials for CW high power CO₂ laser windows

Li Guanghua, Zhang Guoli

(General Research Institute for Non-ferrous Metals, Ministry of Metallurgical Industry).

Abstract: The recombination-type semi-insulating gallium arsenide material of high resistivity is prepared by B₂O₃ liquid encapsulated Czochralski method (LEC). The material is of lower absorption coefficient, higher infrared transmittance and good thermal stability. It has been proved that this material can fully meet the requirements for CW highpower CO₂ laser windows.

一、材料制备

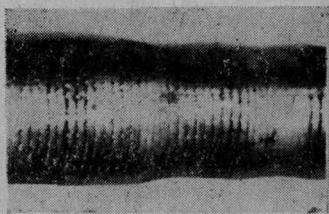
由于掺 Cr-GaAs 在 10.6 微米波长下的吸收系数较小(~ 0.01 厘米⁻¹), 红外透过率高($\sim 55\%$), 且随温度的变化很小^[1], 因此它对提高激光器输出功率和保持其稳定性是一种较好的窗口材料。但掺 Cr-GaAs 单晶的价格昂贵, 使用中又出现炸裂等问题, 为此, 我们自 1979 年以来研制成复合型半绝缘 GaAs。该材料的吸收系数较小 ($0.0066 \sim 0.0088$ 厘米⁻¹), 在 2.5~12.5 微米波长范围内的透过率高 ($50 \sim 63\%$), 并且有良好的热

稳定性能(在 20~200°C 时, 红外透过率基本保持不变)。

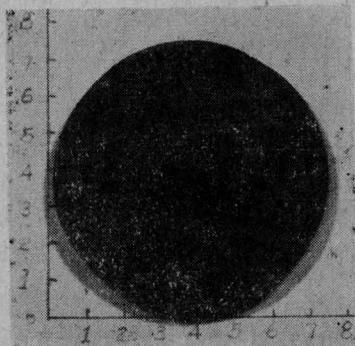
复合型半绝缘 GaAs 材料是采用 B₂O₃ 液封直拉法。为保证材料质量, 所用原材料必须为超纯 (As、Ga 纯度 > 99.9999%), 使用的复盖剂、气体、掺杂剂和试剂均为高纯。为消除晶体应力, 试验采用了合理的热场和严格的工艺技术条件。另外, 还选用新的惰性气体代替 Ar 气, 结果利于晶体生长和降低成本。其晶体生长特点如照片 1。

利用本工艺已能控制直径为 73 毫米的复合型 GaAs 材料(见照片 2)。如条件控制

收稿日期: 1981 年 3 月 23 日。



照片1 晶体生长特征



照片2 $\phi 73$ 毫米复合型 GaAs 片



照片3 $\phi 50$ 毫米, 重 920 克掺 Cr-GaAs 单晶

合适, 能重复拉出 $\phi > 50$ 毫米, 重达 800~920 克的掺 Cr-GaAs 大单晶(见照片3)。复合型 GaAs 的成品率比掺 Cr-GaAs 单晶大大提高($> 70\%$), 产品成本大幅度下降。

二、复合型半绝缘 GaAs 的性质

1. 电阻率高, 重复性好(见表1)。

2. 透过率高(见表1)。样品经简单抛光后测量, 在 2.5~12.5 微米波长范围内的

表1 复合型 GaAs 的电阻率和透过率

编号	电阻率 (欧姆·厘米)		透过率 (10.6 微米) (%)
	头	尾	
复合型-80-17	8.62×10^7	1.01×10^8	59
-80-18	7.41×10^7	2.1×10^8	61.5
-80-19	1.13×10^8	4.1×10^8	61
-80-20	2.53×10^8	4.51×10^8	59
-80-21	2.31×10^8	3.14×10^8	62
-80-22	4.95×10^8	1.02×10^9	63
-80-23	9.52×10^8	1.13×10^9	63.5

透过率为 50~63%, 多数样品于 10.6 微米下超过 59%, 少数样品高达 63% (见图1)。而国内外掺 Cr-GaAs 单晶的透过率均约 ~55%^[1]。

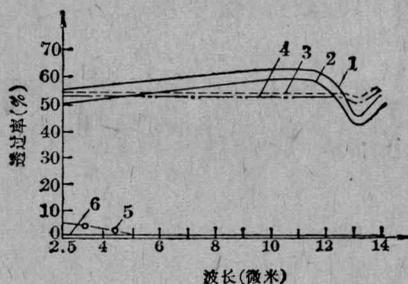


图1 复合型 GaAs 与各种不同掺杂 GaAs 的透过率和波长的关系

1、2—复合型 GaAs, 厚 6.0 毫米; 3—掺 Cr-GaAs 单晶, 厚 6.0 毫米; 4—掺 Cr-GaAs 单晶, 厚 3.6 毫米^[1]; 5—掺 Te-GaAs ($n \sim 10^{18}$ 厘米⁻³), 厚 3 毫米; 6—掺 Si-GaAs ($n = 5 \times 10^{18}$ 厘米⁻³), 厚 3 毫米

3. 热稳定性能良好。在从 20~200°C 的温度下, 对复合型 GaAs 进行透过率的变温试验表明: 当温度高达 300°C 时, 其透过率还基本保持不变(见图2)。这与国外报导的掺 Cr-GaAs 单晶相符^[1]。

4. 吸收系数较小。经南开大学用激光光声光谱法测量了掺 Cr-GaAs 单晶和复合型 GaAs 的吸收系数。虽然我们的样品加工精度不高(两面仅进行简单机械抛光), 但所得数据却与国内外报导的相近(见表2)。

5. 承受功率密度高。经上海光机所等单位用 1000~1200 瓦 CO₂ 激光器聚焦之光束辐照复合型 GaAs 片 30 分钟无破坏, 即样品

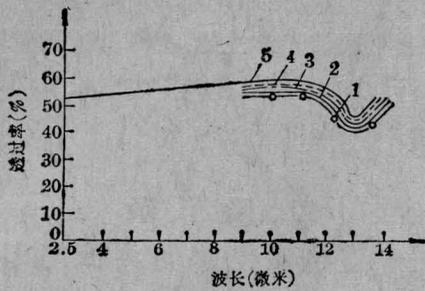


图2 复合型GaAs在不同温度下透过率与波长的关系

1—200°C; 2—120°C; 3—80°C; 4—60°C; 5—20°C
注 (1) 曲线1~4和5测量时片子位置有移动;
(2) 曲线1~4基本重合

表2 GaAs的吸收系数比较

厂 家	掺 杂	吸收系数 (10.6 微米) (厘米 ⁻¹)	测试计算 方法
金陵无线 电厂 ^[13]	Cr	0.035	测透过率 计算
美国空军材料 试验室 ^[1]	Cr	0.01~0.02	测透过率 计算
美国 II-VI 有限公司 ^[12]	—	0.02	
冶金部有色院	Cr	0.0249	光声光谱法
冶金部有色院 复 1	复合型	0.0088	光声光谱法
复 2	复合型	0.0066	光声光谱法
复 3	复合型	0.0066	光声光谱法

在无任何冷却措施下短时间局部承受的功率密度为 2×10^4 瓦/厘米², 远远超过国内报导掺 Cr-GaAs 单晶的结果 (2.5×10^3 瓦/厘米²)^[13]。

6. 复合型 GaAs 在 CO₂ 激光器上对激光输出场分布进行试验表明, 光输出花样均匀、稳定, 透过光和反射光都未发生明显畸变。这与国内报导掺 Cr-GaAs 单晶相同^[13]。

7. 经科学院力学所用作 CO₂ 激光器输出窗口, 在连续输出 1500~2000 瓦工作 1 小时, 反复经受功率从几百至两千瓦以上的突变试验和多次大于 2000 瓦工作无破坏, 瞬时承受功率达 2700 瓦无损坏。上海光机所用

其作耦合输出窗口, 在功率超过 1750 瓦后, 窗口的实际温升不大。

三、讨 论

1. 由自载流子浓度与吸收的关系

T. S. Moss 指出^[14], 半导体材料中的吸收主要取决于自由载流子浓度。我们的试验证明, 在重掺杂 (Te 或 Si) GaAs 中, 由于载流子浓度很高 ($n > 10^{18}$ 厘米⁻³), 故其红外透过率趋近于零 (见图 1 中曲线 5、6)。而掺 Cr 或复合型半绝缘 GaAs 的载流子浓度较低 ($10^9 \sim 10^6$ 厘米⁻³), 所以其红外透过率分别为 55% 和 59~63% (见图 1 中的曲线 3、4 和 1、2), 这说明材料中的自由载流子吸收是非常重要的。此外, 由某些杂质中心或缺陷形成的束缚电子受光照或热激发而引起的吸收也很重要^[14]。它不但使吸收加强, 而且也是影响热稳定性的重要因素之一。所以我们既要降低自由载流子浓度, 又要在制备工艺中消除有害杂质并提高晶体的完整性。

2. 降低自由载流子浓度

理论上 GaAs 的本征载流子浓度很低 ($N_{i300K} = 1.4 \times 10^6$ 厘米⁻³), 但因制备工艺复杂和提纯困难, 故目前熔体生长非掺杂 GaAs 的载流子浓度 ($10^{14} \sim 10^{15}$ 厘米⁻³) 很难达到本征值。所以往往通过掺入深能级杂质 (如深受主 Cr、Fe、Ni 或深施主 O) 来补偿剩余的浅施主和浅受主^[1], 从而制备使自由载流子浓度下降到接近本征值的半绝缘 GaAs。最常见的为掺 Cr 补偿型半绝缘 GaAs。即通过掺入深受主 Cr, 并使

$$N_{AA} (= N_{Cr}) > (N_D - N_A),$$

则能生长 $\rho \geq 10^6$ 欧姆·厘米的半绝缘 GaAs^[1], 一般 $\rho = 10^6 \sim 10^9$ 欧姆·厘米时, $n = 10^9 \sim 10^6$ 厘米⁻³。

由于 Cr 在 GaAs 中的溶解度低 ($\sim 3 \times 10^{17}$ 厘米⁻³), 分凝系数小 (6.4×10^{-4})^[2], 故 Cr 很难进入 GaAs。因此只能通过重掺 Cr

(0.17~0.5%) 来获得达到电补偿和热稳定性好的半绝缘 GaAs。但当 GaAs 中的 Cr 浓度较高(上限为 5.8×10^{16} 厘米⁻³), 则会出现与 Cr 有关的沉淀物^[3], 并会引起组分过冷和结晶完整性变差^[4,5]。而杂质中心和某些缺陷又将影响材料的吸收系数。据报导杂质沉淀还会在局部形成高的应变区, 且在许多掺杂晶体中如掺杂剂或剩余杂质分布不均, 则于整个样品表面显示出透过率的不均匀性^[1]。

为消除重掺 Cr 所引起的问题, 便需选择合适的掺杂剂及其浓度。我们以液封直拉工艺, 并通过减少掺 Cr 量, 制备出复合型半绝缘 GaAs。由于液封法所用 B₂O₃ 中残存水而引入深施主氧, 故只要控制较低的深受主和浅施主掺杂浓度, 则能重复生长

$$\rho = 10^7 \sim 10^9 \text{ 欧姆} \cdot \text{厘米}$$

的复合型半绝缘砷化镓(见表 1)。据报导这种半绝缘 GaAs 在高温(~800°C)退火后, 其电阻率热稳性较好^[4~6]。我们的结果表明, 复合型 GaAs 的吸收系数较小, 红外透过率高, 热稳定性良好, 并在窗口试验中给出了令人满意的效果。

3. 提高机械强度

由于大直径 Cr-GaAs 单晶在用作窗口时常出现炸裂问题, 初步分析, 除与吸收和热稳定性等因素有关外, 可能是因 Cr-GaAs 单晶内应力大、机械强度差所致。这是因为 GaAs 的导热系数比 Ge、Si 小, 加之工艺需要 B₂O₃ 复盖而减小了固液界面的温度梯度, 进而影响到结晶潜热的散发和晶体生长。为维持单晶生长, 则应增大梯度, 而梯度增大又引起较大的热应力, 致使结晶完整性差, 严重时会导致裂纹。即使切片时未裂, 但内应力却依然存在。所以一经强激光束照射, 便因材料吸收一定红外光而发热, 加上水冷造成热梯度和负压工作所承受的压力都可以诱发这种内应力, 结果造成片子炸裂。为此, 我们试验确定了合理的的热场, 严格的工艺技术

条件, 这对减少晶体缺陷和消除晶体生长应力, 改善材料的光学性能, 提高机械强度均有好处。并且还有效地消除了大直径 GaAs 的切片裂纹问题。

四、附 录

——关于砷化镓的毒性问题

实验表明, GaAs 在常温下既不氧化亦不挥发, 又不溶于水, 系一种稳定的化合物。我们的实验证明, GaAs 在真空(~10⁻⁵ 托)中, 于 700°C 以下不会发生分解, 一直加热到 900~1000°C 以上才会分解为 Ga 和 As。由此可知, GaAs 在大气压下的分解温度将会更高。据国内外报导, 砷和砷化镓本身的毒性是很低的^[7], 在粉尘中, 砷的单晶、砷的半导体化合物及其合金的毒性也是很低的^[8]。GaAs 只有在高真空和高温下才会发生分解而变成元素 Ga 和 As。Ga 的毒性甚小, 而 As 的毒性则与它的化学性状有关。单质砷因不溶于水, 浸入体内几乎不被吸收而照原样排除, 所以无害^[8,9]。因此, 金属砷几乎没有毒性^[10]。

所谓砷有毒或毒性很大, 主要是指砷的氯化物(AsCl₃)、氢化物(AsH₃)和氧化物(As₂O₃)。因 AsCl₃ 和 AsH₃ 有其特殊的反应和生成条件, 故与使用 GaAs 晶体无关。唯一和使用 GaAs 有关的则是 As 的氧化物中毒问题。GaAs 在空气中于相当高的温度下才能分解为液体 Ga 和气体 As, 黄色的 As 蒸气与空气中的氧化合生成三氧化二砷(As₂O₃), 即砒霜。砒霜是剧毒物质, 为白色粉末, 有甜味, 与面粉等相似。中毒量为 0.01~0.052 克, 致死量为 0.06~0.2 克^[11]。

综上所述得出结论: 在 700°C 以下使用 GaAs 晶体是安全的。一般切片、磨片、抛光都是在常温、常压下进行冷加工, 且有液体(如油、水等)冷却, 因而远远低于 GaAs 的分解温度。既然 GaAs 不会分解, 所以就不必

担心因 As 氧化生成砒霜 (As_2O_3) 而引起的中毒问题。

另据报导, GaAs 和 ZnSe、Ge 的毒害差不多^[12], 换言之即 GaAs 和 ZnSe、Ge 的毒性相当。尽管 GaAs 同普通的矿石、Ge、Si、ZnSe 等物质一样, 其毒性是很低的, 但过多吸入粉尘对人体仍然有害。因此, 为确保安全, 应避免吸入大量粉尘, 适当考虑安全措施(如通风等)则是完全应该的。

参 考 文 献

- [1] Harold C. Hafner *et al.*; AD-A014809, 1975.
[2] G. R. Cronin *et al.*; *J. Electrochem. Soc.*, 1964, 111, 874.
[3] R. Zucca; Gallium Arsenide and Related

Compounds, 1977, 228.

- [4] 赤井慎一; 日本专利, 昭 52-117299.
[5] 赤井慎一; 日本专利, 昭 52-117300.
[6] 有色金属研究总院报告; 《关于半绝缘砷化镓单晶制备和热处理》, 1979 年。
[7] 公江清彦; 《电子材料》, 1974, 13, 第 5 号 29.
[8] 多田治; 《新金属工业》, 1973, No. 1, 4.
[9] 北京医学院环境卫生教研组; 《环境保护》, 1977, No. 2, 39.
[10] 石黑三郎; 《工业レアメタル》, 1966, No. 34, 40.
[11] 吴振球; 《职业中毒》, 人民卫生出版社, 1964, 135~141.
[12] 美国 II-VI 有限公司; 《用于 CO₂ 和 CO 激光器材料的光学数据》, 7/1/79 编辑。
[13] 李忠谋等; 《1977 年砷化镓及其它 III-V 族化合物半导体会议文集》, 上海科学技术文献出版社, 1979 年, 192~195.
[14] T. S. 莫斯; 《半导体光学性质》, 上海科学技术出版社, 1963 年, 35.

全国激光应用推广交流会在重庆召开

全国激光应用推广交流会于 1981 年 11 月 23 日至 28 日在重庆市召开。全国除西藏自治区和台湾省之外, 有 28 个省、市、自治区的 270 个单位 340 多名代表参加了这次交流会。会议收到的论文报告有 400 余篇, 其中有 144 篇在会上作了交流。报告会分五个分会场进行: (1) 农业应用; (2) 全息、计量; (3) 器件、元件; (4) 激光加工、热处理、检验; (5) 医学应用。

会议收到的报告基本上反映出我国目前的激光应用状况和水平。就工业上的应用来说, 以激光打孔、激光焊接、激光准直、全息无损检验等应用技术较为成熟, 也收到了一定的经济效果。全国各地有相当多的钟表元件厂已采用激光打孔机加工宝石轴承。打孔速率可以达到每秒 20 次, 既减少了工序, 又提高了工效。激光准直在机床工业、桥梁建筑等领域也取得了成就。建造重庆长江大桥时, 采用了激光准直仪准直桥墩, 既加快了工程进度, 又提高了工程的质量。70 米高的桥墩垂直误差才只有 2 毫米, 大大小于原设计要求的 8 毫米的误差。利用全息照相技术, 解决了一些生产上长期比较难以解决的检验问题, 比如对飞机轮胎、炮弹壳裂纹、液化石油气罐焊缝等的检验, 都已取得了成效。

利用激光光源制成的激光演示仪, 在中学、大学基础物理中有关光学的教学演示, 受到师生们的欢迎。目前我国已定型了几种型号的激光演示仪。

医学工作者报告了他们用激光进行的临床结果。激光用于临床的病例很多, 涉及的面也很广, 五官科、皮肤科、妇科、内科等都有病例报告。从大量报告来看, 激光用于临床有一定效果, 有一些用通常手术措施成功率较低的疾病, 如喉癌、肝内切除肿瘤等都取得了成果。

激光农业应用研究我国一度曾广为开展, 但这几年有所收缩。这次会上, 报告只有 12 篇而且基本上都是高等院校的工作。

会议期间, 国家科委的有关领导同志还分别召集了省、市科委代表及从事实际工作的科技工作者, 就激光推广应用的目前状况, 进一步推广激光应用的方向、政策等进行了讨论, 交换了看法。

会议期间, 在重庆群众艺术馆举办了激光科技成果展览会, 展出了 40 多个研究所、高等院校和工厂的 100 多项产品, 其中包括 30 多种常用激光器件、材料、元件、单元技术和配套装置以及各种激光医疗设备。还展出了大量工业应用成果的样机和照片。

(纪 钟)