

准位相匹配砷化镓晶体制备工艺及脉冲 CO₂ 激光倍频研究

王昊¹ 惠勇凌¹ 姜梦华¹ 雷旬¹ 李强¹ 黄伟² 郑义军² 谭荣清²

(¹ 北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124)
(² 中国科学院电子学研究所, 北京 100190)

摘要 对准位相匹配砷化镓(GaAs)晶体扩散键合制备方法进行了研究。采用超高真空预键合—高温退火方法,在不同载荷压力条件下,完成了三组准位相匹配 GaAs 倍频晶体的制备。准位相匹配结构的极化周期长度为 219 μm,堆叠层数 44 层,直径 18 mm,有效通光孔径达到 15 mm,在通光面未镀膜条件下,最高的基频光与倍频光透射率在 30% 以上。以主脉冲宽度 90 ns,拖尾宽度 2~6 μs 的横向激励大气压(TEA)-CO₂ 激光器作为基频光源,通过调谐基频光波长,在 4.63~5.37 μm 波段内得到了效率大于 4% 的倍频输出。当基频光波长为 10.68 μm,主脉冲能量为 409 mJ,晶体接收基频光功率密度达到 3.65 MW/cm² 时,得到了单脉冲能量 26.9 mJ,峰值功率 298 kW,倍频效率达到 6.58% 的倍频输出。

关键词 非线性光学; 倍频; 准位相匹配; 砷化镓

中图分类号 O437.1 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201441.1006001

Research on Preparation of Quasi-Phase-Matched GaAs and Pulsed CO₂ Laser Frequency Doubling

Wang Hao¹ Hui Yongling¹ Jiang Menghua¹ Lei Hong¹ Li Qiang¹
Huang Wei² Zheng Yijun² Tan Rongqing²

(¹ Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)
(² Institute of Electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract A diffusion bonding method of quasi-phase-matched (QPM)-GaAs crystal preparation is studied. By ultra-high vacuum pre-bonding-high temperature annealing method, the preparation of three quasi-phase-matched crystals is completed under different load pressures. The polarization period length of the QPM structure is 219 μm, number of layers is 44, the diameter is 18 mm, and the effective aperture is 15 mm. The best transmittance of the foundation and frequency doubling is above 30% without anti-reflection coating. Using transversely excited atmospheric pressure (TEA)-CO₂ laser with 90 ns wide main pulse and 2~6 μs wide tailing as foundation source, we acquire second harmonic generation (SHG) output with efficiency more than 4% on 4.63~5.37 μm waveband by tuning foundation wavelength. When the foundation wavelength is 10.68 μm, main pulse energy is 409 mJ, the density in QPM-GaAs is 3.65 MW/cm², we get SHG output with 26.9 mJ pulse energy, 298 kW peak power, and the SHG efficiency of 6.58%.

Key words nonlinear optics; second harmonic generation; quasi-phase-matched; GaAs

OCIS codes 190.2620; 160.4330; 140.3470

收稿日期: 2014-02-15; 收到修改稿日期: 2014-03-05

基金项目: 国家自然科学基金(61378023)、北京市自然科学基金(4112005)

作者简介: 王昊(1988—),男,硕士研究生,主要从事能量光电子与系统等方面的研究。

E-mail: wanghao_88@126.com

导师简介: 李强(1965—),男,博士,教授,主要从事大功率固体激光技术及加工系统等方面的研究。

E-mail: ncltq@bjut.edu.cn(通信联系人)

1 引言

由于 3~5 μm 中红外波段电磁波有着在大气中吸收低、散射小的特点,在光谱学、遥感、环境监测等领域有着广泛的应用。作为一种有效获得中红外输出的途径,特别是能够同时输出红外和中红外激光的光源,CO₂ 激光倍频(SHG)技术一直是世界各国的研究热点。如何制备高质量的倍频晶体是获得高效率、高功率 CO₂ 激光倍频输出的瓶颈问题。主要的 CO₂ 激光倍频晶体有 GaAs、GaP、GaSe、ZnSe、AgGaSe₂、ZnGeP₂ 等,其中,GaAs 以其良好的通光特性、较大的非线性系数等特点,受到了相关科研单位的关注^[1]。但是,由于 GaAs 不具有双折射特性,必须制备准位相匹配(QPM)结构才能用于 CO₂ 激光倍频。自 20 世纪 90 年代起,国外多所科研机构就针对 CO₂ 激光 QPM-GaAs 倍频进行了大量的研究。1998 年,法国 Thomson-CSL 的 Lallier 等^[2]使用热扩散键合方法制备了层数为 53 层、通光面积为 0.56 cm² 的 QPM-GaAs 晶体,在基频光功率密度达到 20 MW/cm² 时,得到了效率为 24% 的脉冲倍频输出;2011 年,美国空军实验室^[3]利用光刻蚀外沿生长法完成 QPM-GaAs 晶体的制备,该晶体的极化周期 219.6 μm ,晶体尺寸为 39.7 mm×8.3 mm×1.48 mm,在基频光波长为 9.569 μm 、单脉冲能量为 2.56 mJ 时,得到倍频光单脉冲能量为 1.2 mJ;2013 年,美国空军实验室与 BAE 系统公司合作,利用 QPM-GaAs 晶体进行了连续 CO₂ 激光倍频实验,在 4.63~4.78 μm 波段得到了平均功率超过 300 mW 的倍频输出^[4]。

用于 CO₂ 激光倍频的 QPM-GaAs 晶体制备方法主要有外延生长技术(OP)和扩散键合技术(DB)两类^[2-6],其中,OP-GaAs 有着透射率高、相干长度控制精确的优点,但是由于采用气相外延生长工艺的限制,其厚度方向仅能达到 2 mm 左右,通光孔径较小,不利于其在大功率方面的应用;相比之下,DB-GaAs 能够得到厘米量级的通光孔径,虽然有着

层间界面损耗大、难以精确控制晶片厚度等缺点,但是通过提高 GaAs 晶片表面粗糙度、平面度等指标,或者采取特殊的晶体堆叠方式,能够在一定程度上减少此类缺陷对倍频效率造成的影响^[7]。因此,相比 OP-GaAs 准位相匹配晶体,DB-GaAs 晶体在大功率 CO₂ 激光倍频方面,有着良好的应用前景。

本文通过扩散键合方法完成准位相匹配 GaAs 晶体的制备,所制备晶体的极化周期长度为 219 μm ,层数为 44 层,直径达到 18 mm,有效通光孔径(直径)大于 15 mm。以横向激励大气压(TEA)-CO₂ 激光器作为基频光源进行倍频实验,通过调谐基频光波长,在 9.26~10.73 μm 波段到了效率 4% 以上的倍频输出,其中,当基频光波长为 10.68 μm ,TEA-CO₂ 主脉冲能量 409 mJ,倍频晶体接收功率密度 3.65 MW/cm² 时,得到了单脉冲能量 26.9 mJ,峰值功率 298 kW 的倍频输出,倍频效率达到 6.58%。

2 实验研究

2.1 准位相匹配晶体制备

采用半绝缘 GaAs 晶片,晶片的厚度,即相干长度,代表基频光与倍频光位相差累积达到 π 时所传播的距离。当基频光与倍频光位相差超过 π 后,倍频光能量开始向基频光方向转化,倍频效率会随着传播距离的增加而降低。因此,当基频光与倍频光传播距离达到相干长度时,通过反转晶体的极化方向能够保证在整个晶体长度内能量向着倍频光方向单一转化,从而获得较高的倍频效率。相干长度计算如下

$$L_c = \frac{\pi}{|\Delta k|} = \frac{\lambda_\omega}{4 |n_\omega - n_{2\omega}|}, \quad (1)$$

式中 Δk 表示单位传播距离内,基频光与倍频光产生的位相差, λ_ω 表示基频光波长, n_ω 表示 GaAs 晶体对于基频光波长的折射率, $n_{2\omega}$ 表示倍频光波段的折射率,折射率通过色散方程来计算,表达式如下

$$n^2(\lambda) = 5.372514 + \frac{27.83972}{0.4431307^{-2} - \lambda^{-2}} + \frac{0.031764}{0.8746453^{-2} - \lambda^{-2}} + \frac{0.00143636}{36.9166^{-2} - \lambda^{-2}}. \quad (2)$$

将 GaAs 晶体对应于基频光波段(9.27 μm)与倍频光波段(4.635 μm)的折射率分别代入(1)式计算,得到晶片厚度应为 109 μm 。采用两通光面经过精抛光的 GaAs 晶片,线上测量平面度优于 $\lambda/2$,抛光面粗糙度 $Ra < 0.5$ nm,满足键合条件。抛光完

成后的晶片通过座式千分表进行测量,测量结果表明现有工艺加工出的 GaAs 晶片在厚度方面存在 ± 2 μm 的误差。晶片的圆周直径为 18 mm,在晶片边缘,采用切直边方式来标记晶体的晶向。基频光

沿晶体[110]方向入射, 偏振方向沿[110]方向, 晶体的极化方向为[001]方向, 相邻两片以沿基频光偏振方向, 即[110]旋转 180°形式堆叠, 极化方向逐层

反转。图 1 所示的是双面抛光后的 GaAs 晶片实物图与晶体的堆叠方式。

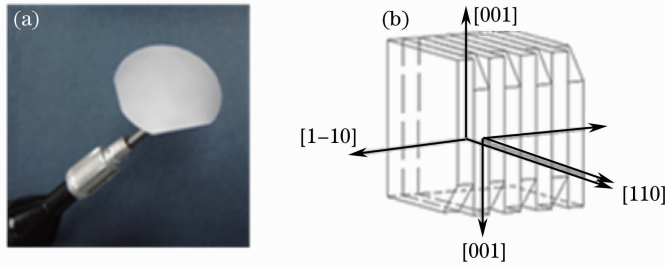


图 1 (a) 双面抛光的 GaAs 晶片; (b) QPM-GaAs 的堆叠方式

Fig. 1 (a) Double side polished GaAs wafer; (b) structure of QPM-GaAs

由于抛光过程中在晶片表面会残留杂质, 因此抛光后需要使用稀硝酸溶液来清洗晶体, 使晶体表面保持洁净, 防止杂质对之后的键合过程造成影响。GaAs 晶片与空气接触 15 min 左右, 就会在晶片表面产生大量的氧化物。在键合过程中, 氧化物会残留在晶体的键合界面, 或是分解后留下气孔, 会在很大程度上影响倍频晶体的通光特性^[8-9], 因此,

GaAs 的预键合过程必须要在真空环境下进行。

QPM-GaAs 的预键合过程是利用本实验室自主研发的离子源超高真空清洗系统完成的^[10]。该系统分为超高真空室和溅射真空室两个部分, 两室通过阀门隔离, 其真空度分别能够达到 10^{-8} 与 10^{-5} 量级。图 2 为超高真空离子源清洗系统实物与原理图。

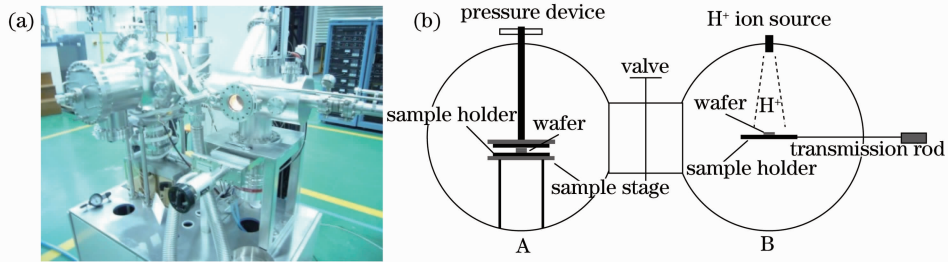


图 2 (a) 超高真空离子源清洗系统及(b)其示意图

Fig. 2 (a) Ultra-high vacuum hydrogen plasma cleaning system and (b) its diagram

GaAs 晶片在溅射真空室中通过氢离子束轰击, 去除表面的氧化物, 之后通过传动机构送入超高真空室中完成预键合。由于预键合之后的晶体, 其界面的键合能较弱, 不足以长时间维持晶体之间的贴合状态, 静置 72 h 后, 很容易由于晶体内部应力而脱落。因此, 完成预键合的晶体应尽快进行高温退火。

退火过程是将晶体装夹在石墨与石英套管组成的夹具当中, 图 3 中为热膨胀夹具, 利用石墨与石英热膨胀系数的差异, 在退火升温的过程中对晶体施加压力, 装晶体的夹具置于真空环境中(真空度 10^{-3} Pa), 从室温开始升温至 700 °C 后保温 2 h, 之后随炉降温至室温, 完成退火过程。

在退火过程中, 通过调节石墨夹具与石英套管

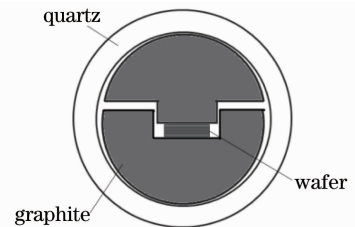


图 3 石英-石墨热膨胀夹具

Fig. 3 Quartz-graphite thermal inflating holder

之间的空隙, 或者更换不同膨胀系数的石墨来改变热膨胀夹具的有效形变量, 从而改变 GaAs 晶体承受的膨胀压力。在不同压力条件下, 实验制备了三组准位相匹配晶体。表 1 中为三组晶体各自对应的退火工艺参数。

表 1 三组 QPM-GaAs 晶体所对应的的工艺参数

Table 1 Technological parameters of three stacks of QPM-GaAs crystal

Code of stack	Expansion coefficient of graphite /K	Size of graphite /mm	Temperature /°C	Time of heat preserving /h	Number of layers
1#	0.8×10^{-6}	50	700	2	44
2#	2.4×10^{-6}	50	700	2	44
3#	2.4×10^{-6}	124	700	2	44

晶体在退火过程中,前后通光面会由于高温高压而产生损伤,使晶体的透射率降低 3% 左右,因此需要对前后通光面再次抛光。准位相匹配 GaAs 倍频晶体的透光特性通过傅里叶红外分析仪进行检测。图 4 所示为所制备的三组倍频晶体的透射率曲线与体材 GaAs 晶体透射率的对比图,三组晶体均未镀膜。

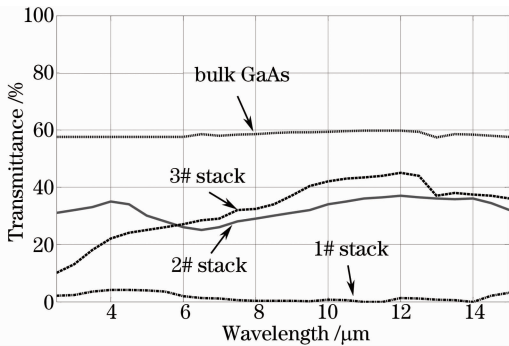


图 4 三组 QPM 倍频晶体和 GaAs 晶体的透射率曲线

Fig. 4 Transmitting curves of three stacks of QPM SHG crystals and GaAs crystal

实验结果表明,所施加压力对晶体透射率的影响很大。1# 晶体由于石墨夹具提供的形变量过小,未能填充预键合后晶体层间残留的空隙,实际上未能有效地提供膨胀压力,晶体层间界面难以形成键合,经过退火之后,晶体内部仍然存在较多的间隙。由于 GaAs 晶体折射率很高,界面反射强烈,这些间隙会对基频光与倍频光产生极大的损耗,导致 1# 晶体的最高透射率不足 5%。2# 与 3# 晶体所使用的石墨提供了较大的形变量,补偿了预键合时的层间间距。但是,由于石墨夹具的加压方式过于被动,难以精确控制所施加压力的大小,当膨胀压力超过了 GaAs 晶体的屈服强度之后,晶体会由于高压产生塑性形变,这一过程会大幅增加晶体内部的位错密度,也会造成基频光与倍频光的损耗。表 2 中为退火前后晶体厚度对比与所对应的相对形变量(预键合之前,GaAs 晶片平均厚度为 109 μm)。

根据退火后的晶体厚度对比,不难发现 1# 晶体所受热膨胀压力较小,与退火前平均厚度(109 μm)基本相同;2# 与 3# 晶体所承受的压力远

远大于 GaAs 晶体的屈服强度^[11],平均每片晶片产生了 5 μm 的形变量。3# 晶体,由于压力过大,超过了 GaAs 晶体的承受极限,造成晶体有部分碎裂的现象。这些因素造成了所制备的准位相匹配晶体透射率与体材透射率的差距。

表 2 退火后的 GaAs 晶体平均厚度与其相对应的相对形变量

Table 2 Average thickness of GaAs after annealing and the corresponding relative deformation

Code of stack	Relative deformation of graphite	Average thickness after annealing /μm
1#	1	109.1
2#	3	103.4
3#	8	103.0

2.2 倍频实验

图 5 为 TEA-CO₂ 激光倍频实验光路的原理图,图中 1 为 TEA-CO₂ 激光器;2 为聚焦透镜;3 为 QPM-GaAs 倍频晶体;4 为白宝石滤波片;5 为能量计。所使用的 CO₂ 激光器是中国科学院电子所提供的 TEA-CO₂ 脉冲激光器,该激光器能够通过调节腔尾光栅实现 9.26~10.73 μm 的波长调谐。激光器输出主脉冲宽度为 90 ns,存在 2~6 μs 的脉冲拖尾,拖尾占单脉冲能量的 50%。基频光通过焦距 f 为 0.5 m 的 ZnSe 透镜聚焦,将光斑压缩为直径 11 mm,照射在倍频晶体通光面上的基频光功率密度为 4.74 MW/cm²,由于晶体并未镀膜,因此基频光在晶体前通光面上会由于菲涅尔反射,产生 23% 的损耗,实际进入准位相匹配晶体的基频光功率密度为 3.65 MW/cm²。实验中使用 2# 晶体作为倍频晶体。通过准位相匹配 GaAs 倍频晶体后的光束需通过一白宝石(Al₂O₃)滤波片,将基频光成分滤掉,之后通过能量计测量倍频光单脉冲能量。由于白宝石滤波片未镀增透膜,因此需要考虑滤波片对

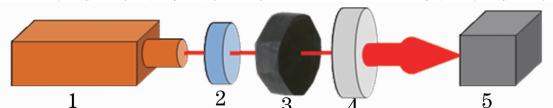


图 5 倍频实验原理图

Fig. 5 Diagram of SHG experiment

倍频光的吸收。根据生产厂家提供的透射率曲线,白宝石滤波片对倍频光的透射率为 78%。通过调谐倍频光输出波长,实验得到的倍频光波长-倍频效率曲线如图 6 所示。

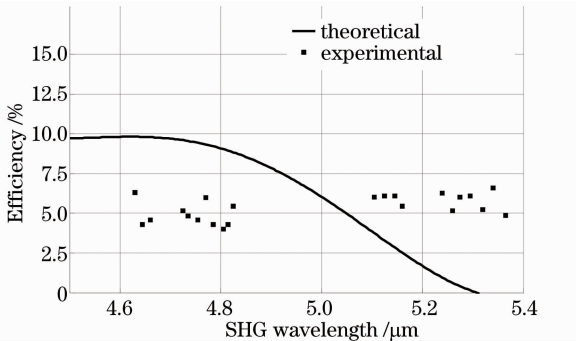


图 6 实验测得的倍频效率与理论倍频光波长-倍频效率曲线

Fig. 6 Detected SHG efficiency and theoretical SHG wavelength-efficiency curve

图中曲线为模拟计算得到的理论效率曲线,矩形点为实验测得效率值。结果显示,通过倍频实验在 4.63~5.37 μm 波段能够得到 4% 以上的倍频效率,其中在 5.34 μm 波长处得到了 6.58% 的最高倍频效率。根据相干长度与基频光波长的匹配关系,109.7 μm 所对应的倍频光波长应为 4.635 μm ^[12-13],但是实验得到的峰值倍频效率出现在 5.34 μm 处。该现象与 GaAs 晶体在退火过程中产生的形变有很大关联。正如前文所述,由于退火时压力过大,每层 GaAs 晶体产生了 5 μm 的形变,相干长度缩短,造成所匹配的倍频光波长向长波方向漂移。另外,最高倍频效率相比于理论峰值较低的原因是 GaAs 晶体在加工时存在厚度误差,造成相干长度不均匀,从而使最高倍频效率有所下降。

3 结 论

完成了三组准位相匹配 GaAs 倍频晶体的制作,并利用透射率最优的一组晶体进行了倍频实验。当晶体接收基频光功率密度达到 3.65 MW/cm² 时,在 4.63~5.37 μm 波段内得到了效率大于 4% 的倍频输出,在基频光波长 10.68 μm ,主脉冲能量 409 mJ 时,得到了单脉冲能量 26.9 mJ,峰值功率 298 kW,倍频效率达到 6.58% 的倍频输出。

现在得到的单脉冲能量与倍频效率均有提高的潜力。通过采用新的加压退火方式,控制退火压力,减少晶体内位错密度以及空洞数量,提高晶体的透光特性,可提高倍频效率;在晶体前后表面镀对应基

频光、倍频光波段的增透膜,可提高晶体的损伤阈值,减少晶体前后表面对基频光、倍频光的菲涅尔损耗,采取这些措施均可提高倍频效率。另外,TEA-CO₂ 激光输出拖尾现象严重,拖尾占单脉冲能量的 50%,而且这部分光非但不能有效产生倍频光,还容易损伤晶体,因此需采取措施消除脉冲拖尾,可提高倍频效率。

参 考 文 献

- Luo Xu, Feng Chi, Chen Xin, *et al.*. Review of frequency doubling crystal in high power CO₂ lasers [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, 49(9): 30-37.
罗旭,冯驰,陈欣,等. 大功率 CO₂ 激光器倍频晶体综述 [J]. *激光与光电子学进展*, 2012, 49(9): 30-37.
- E Lallier, M Brevignon, J Lehoux, *et al.*. Efficient second-harmonic generation of a CO₂ laser with a quasi-phase-matched GaAs crystal [J]. *Opt Lett*, 1998, 23(19): 1511-1513.
- Leonel P Gonzalez, Derek C Upchurch, Jacob O Barnes, *et al.*. Frequency doubling of a CO₂ laser using orientation patterned GaAs [C]. *SPIE*, 7917: 79171H.
- L P Gonzalez, Derek C Upchurch, Peter G Schunemann, *et al.*. Second-harmonic generation of a tunable continuous-wave CO₂ laser in orientation-patterned GaAs [J]. *Opt Lett*, 2013, 38(3): 320-322.
- L A Gordon. Diffusion-Bonded-Stacked Gallium Arsenide for Mid-Infrared Generation [D]. Stanford: Stanford University, 2000. 56-72.
- P S Kuo. Thick Film, Orientation-Patterned Gallium Arsenide for Nonlinear Frequency Conversion [D]. Stanford: Stanford University, 2008, 16-21, 55-101.
- Luo Xu. Research on Quasi-Phase-Matched Second Harmonic Generator of a Carbon Dioxide Laser [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2013. 30-41.
罗旭. CO₂ 激光器准相位匹配倍频器件的研究 [D]. 北京: 北京工业大学, 2013. 30-41.
- Yew Chung Sermon Wu, Po Chun Liu, R S Feigelson, *et al.*. High-temperature healing of interfacial voids in GaAs wafer bonding [J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 9(4): 1973-1977.
- N Razeq, A Schindler, B Rauschenbach. Ultra-high vacuum direct bonding of a p-n junction GaAs wafer using low-energy hydrogen ion beam surface cleaning [J]. *Vacuum*, 2007, 81(8): 974-978.
- Li Qiang, Feng Chi, Lei Hong, *et al.*. Ultra-High Vacuum Ion Source Wafer Cleaning System [P]. China Patent; 201010279377.7, 2011.01.05.
李强,冯驰,雷匍,等. 超高真空离子源晶片清洗系统 [P]. 中国, 201010279377.7, 2011.01.05.
- H M Hobgood, S Mcguigan, J A Spitznagel, *et al.*. Temperature dependence for the onset of plastic yield in undoped and indiumdoped GaAs [J]. *Applied Physics Letters*, 1986, 48(24): 1654-1655.
- Martin M Fejer, G A Magel, Dieter H Jundt, *et al.*. Quasi-phase-matched second harmonic generation; tuning and tolerances [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1992, 28(11): 2631-2654.
- Ren Deming, Zhang Lili, Qu Yanchen, *et al.*. Application of plasma shutter in second harmonic generation of TEA-CO₂ laser [J]. *Chinese J Lasers*, 2004, 31(9): 1061-1064.
任德明,张莉莉,曲彦臣,等. 等离子体开关在 TEA-CO₂ 激光倍频中的应用 [J]. *中国激光*, 2004, 31(9): 1061-1064.

栏目编辑:韩峰