

激光晶体的键合条件研究

邹 岩 吴 婷 李之通 惠勇凌 姜梦华 雷 旬 李 强

北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124

摘要 键合晶体作为激光工作物质,可以有效地控制热负载,减小端面的变形和损伤,降低光束的波前畸变。基于键合面缝隙闭合理论,分析了激光晶体的键合条件,计算了 Nd:YAG、Nd:YVO₄ 和蓝宝石晶体在光胶时键合面处的哈梅克常数和表面能,讨论了这三种材料在制作键合晶体时需要满足的条件,对比了制作的难易程度。以 YAG-Nd:YAG 晶体为例进行了光胶实验,验证了键合条件的合理性;对热处理后的 YAG-Nd:YAG 键合晶体进行抽运光照射实验,证明了键合强度和键合稳定性满足实验要求。提出的晶体键合条件判断方法可以为键合晶体的选材和键合工艺的参数优化提供参考。

关键词 激光光学; 激光晶体; 直接键合; 哈梅克常数; 均方根粗糙度; 峰顶半径

中图分类号 TN2

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201643.1001009

Bondability Criteria of Laser Crystals

Zou Yan Wu Ting Li Zhitong Hui Yongling Jiang Menghua Lei Hong Li Qiang

Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

Abstract As laser materials, bonding crystals have an efficient thermal management. They can decrease the deformation and fracture at the end face of crystals, and reduce wavefront distortion of laser. Based on the bonding interface gap closing theory, the bondability criteria of laser crystals are analyzed, the Hamaker constant and surface energy are calculated when Nd:YAG, Nd:YVO₄ and sapphire are optical contacting, the bondability criteria for the three composite crystals are discussed, and the difficulty in crystal bonding is compared. Taking the YAG-Nd:YAG crystal for example, the optical contacting experiment verifies the rationality of the bondability criteria, and the pump experiment for the bonding crystal after heat treatment proves that the bonding strength and the bonding stability fulfill the experimental requirements. The method for judging crystal bondability criteria provides references for selecting bonding materials and optimizing bonding process parameters.

Key words laser optics; laser crystals; direct bonding; Hamaker constant; root-mean-square roughness; summit radius

OCIS codes 140.3380; 140.3580

1 引 言

获得高脉冲能量、高重复频率和高光束质量的输出光束一直是固体激光器追求的目标,而工作物质的热积累带来的热透镜和热退偏效应会劣化光束质量,甚至引起工作物质的断裂和端面的损伤。为了减弱热效应的影响,一种有效的方法是采用掺杂晶体-非掺杂晶体或掺杂晶体-高热导率晶体制作的键合晶体作为工作物质。在键合晶体中,以非掺杂晶体或高热导率晶体作为热沉,可以有效地控制热负载,降低晶体的温升,减小端面变形和损伤。

早在 20 世纪 60 年代,人们就开始研究直接键合(DB)技术,并进行了半导体材料之间(ZnSe-石英玻

收稿日期: 2016-06-27; 收到修改稿日期: 2016-07-17

基金项目: 国家自然科学基金(61378023)

作者简介: 邹 岩(1984—),男,博士研究生,主要从事能量光电子技术与系统方面的研究。

E-mail: zouyanofcn@163.com

导师简介: 李 强(1965—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事大功率固体激光技术与加工系统方面的研究。

E-mail: ncltq@bjut.edu.cn(通信联系人)

璃)、半导体材料-金属材料之间(石英玻璃/硅-铜)的键合实验^[1]。20世纪90年代以后,Onyx Optics公司使用直接键合技术制作了多种无胶键合(AFB)晶体^[2],但是没有报道制作的关键技术。从制作流程看,无胶键合晶体的制作包括晶体表面处理、光胶、热处理三个步骤^[2]。其中,光胶是指晶体的键合面通过精细的研磨、抛光处理后,在常温下将两块晶体贴合在一起并使其具有一定的结合强度。只有光胶成功的两块晶体,才能在其后的热处理过程中增加键合强度。因而,光胶的结果决定了键合晶体能否制作成功,找出成功进行光胶时晶体需要满足的条件是制作无胶键合晶体的关键技术之一。本文运用适合于激光晶体材料的键合面缝隙闭合理论,计算了影响晶体键合性的相关物理量,得到了常用激光晶体的键合条件,对比了其制作键合晶体的难易程度,以YAG-Nd:YAG键合晶体为例说明键合条件的判别方法并证明键合强度和键合稳定性满足实验要求。

2 键合条件理论的选择

两块晶体的光胶过程是常温下晶体表面接触后在范德华力的吸引和弹性力的排斥共同作用下而发生的弹性形变过程。晶体经过研磨、抛光工艺后,可使用平整度和粗糙度来描述晶体的表面形貌^[3]。平整度从宏观角度描述表面的几何波动,加工多种晶体材料后发现,当晶体表面平整度峰谷(PV)值低于 $\lambda/10 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$)时,晶体可以在键合面形成很强的范德华力^[2]。粗糙度从微观角度描述表面的高低起伏,这些高低起伏的存在使得键合面形成了大小不等的缝隙,如果缝隙在光胶过程中闭合,晶体可以完全键合;如果缝隙没有闭合,则会导致光胶失败,最终晶体无法键合。下面的讨论集中在当晶体表面平整度PV值低于 $\lambda/10 \text{ cm}^{-1}$ 时,使键合面的缝隙闭合时粗糙度需满足的条件。

固体材料接触表面的缝隙闭合理论最早由Stengl等^[4]开始研究。其后,Tong等^[5]利用弹性薄板模型进一步发展了这一理论。Yu等^[6]建立三维弹性场模型,从Dupr 粘附能和材料弹性能的相互关系角度推导了键合面缝隙的闭合条件。Fan等^[7]从键合能-键合面积比率角度得到了与Yu等相近的结果。上述研究通过建立键合面形貌的数学模型得到了缝隙闭合与其缝隙高度的关系,但是缝隙高度在模型中呈周期性变化的理想情况,与实际加工中形貌随机分布的情况不一致。Gui等^[8]和Liao等^[9]分别以弹性体DMT(Deryagin-Muller-Toporov)接触模型和JKR(Johnson-Kendall-Roberts)接触模型为基础推导了键合面缝隙的闭合条件,并引申出发生自发键合所需的键合面条件。但是在Gui等和Liao等得到的键合面缝隙闭合条件中,考虑了键合面高低起伏的随机分布,不过只局限于薄材料对缝隙闭合条件的影响。激光晶体材料一般较厚,因此,在选择键合面缝隙闭合理论时,应选择适用于较厚材料的缝隙闭合理论。结合使用Yu等从能量角度建立的理论JKR粘附力模型中对缝隙高度、缝隙长度的处理方法,对激光晶体材料的键合条件进行讨论。

3 缝隙闭合理论的相关物理量求解

Yu等^[6]建立的数学模型假设键合面由于粗糙而形成的高低起伏服从正弦分布,起伏形成的缝隙长度是 L ,缝隙高度是 $2H$,上层晶体的厚度是 t_1 ,弹性模量和泊松比分别是 E_1 和 ν_1 ,下层晶体的厚度是 t_2 ,弹性模量和泊松比分别是 E_2 和 ν_2 。键合面局部形貌如图1所示。

在每个周期长度 L 内,由于弹性力而形成的排斥势能为 U ,其表达式为

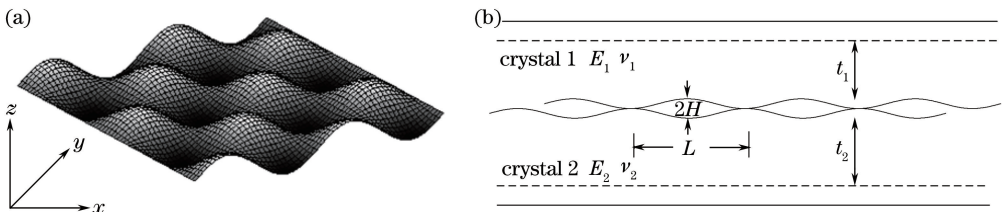


图1 键合面局部形貌的数学模型

Fig. 1 Mathematical model of the local bonding interface profile

$$U = \frac{\pi H^2 L}{4\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\bar{E}_1 I(kt_1)} + \frac{1}{\bar{E}_2 I(kt_2)} \right]^{-1}, \quad (1)$$

式中 $k = \frac{2\pi}{L}$, $\bar{E}_i = \frac{E_i}{1-\nu_i^2}$, $I(a) = \frac{\exp(2\sqrt{2}a) + \exp(-2\sqrt{2}a) - 2 - 8a^2}{\exp(2\sqrt{2}a) - \exp(-2\sqrt{2}a) + 4\sqrt{2}a}$ 。

在每个周期长度 L 内,由于范德华力而形成的吸引势能为 W ,其表达式为

$$W = \Gamma L^2, \quad (2)$$

式中 Γ 为材料 1、2 的表面粘接能。

如果缝隙闭合,需要满足 $U < W$,即

$$H < \sqrt{\frac{4\sqrt{2}\Gamma L}{\pi} \left[\frac{1}{\bar{E}_1 I(kt_1)} + \frac{1}{\bar{E}_2 I(kt_2)} \right]}. \quad (3)$$

(3)式即为 Yu 等建立的键合面缝隙闭合条件。从上述推导过程可以看出,缝隙高度 H 是为了方便建立数学模型而引入的周期性变化的几何高度。但是,在实际的晶体表面上,由于表面粗糙而带来的高低起伏是随机分布的,所以需要修正^[10]。根据 JKR 粘附力模型,将键合面上的微小凸起近似看作球形,球的半径为 R (又称为峰顶半径),缝隙高度 H 用均方根(RMS)粗糙度 σ 代替,缝隙长度 L 用 $L' = 2\sqrt{3\sigma R}$ 代替,则(3)式可写为

$$\sigma < \left\{ \frac{8\Gamma\sqrt{6R}}{\pi} \left[\frac{1}{\bar{E}_1 I(kt_1)} + \frac{1}{\bar{E}_2 I(kt_2)} \right] \right\}^{2/3}. \quad (4)$$

从(4)式看出,两块激光晶体是否能够键合与 5 个物理量有关,分别是晶体的厚度 t ,复合弹性模量 \bar{E} ,表面粘接能 Γ ,均方根粗糙度 σ 和峰顶半径 R 。其中,晶体的厚度 t 和复合弹性模量 \bar{E} 在晶体设计时已经确定,均方根粗糙度 σ 和峰顶半径 R 与晶体加工的精度有关,表面粘接能 Γ 与晶体的自身性质有关。只要得到表面粘接能 Γ ,就可以根据(4)式给出晶体加工参数 σ 和 R 的参考数值。

晶体表面粘接能通常也被称为晶体表面能,是指材料的分子引力势能。以两个半无限的平行平面晶体材料 1、2 和中间介质 3 组成的系统 1/3/2 为例,晶体的表面能 Γ 可表示为^[11]

$$\Gamma = \frac{A}{24\pi D_0^2}, \quad (5)$$

式中 D_0 为材料 1、2 的截止距离,测量多种固体和液体之后发现,除了含有高度极化氢键的液体,对于绝大多数固体和液体, D_0 都可以取为常量 $0.165 \text{ nm}^{[11]}$; A 为系统 1/3/2 的哈梅克常数,可以通过实验获得或者通过理论计算得到。根据 Lifshitz 理论,哈梅克常数 $A_{1/3/2}$ 的计算公式为^[12]

$$A_{1/3/2} = \frac{3k_B T}{2} \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^{\infty} x \ln [1 - \Delta_{13} \Delta_{23} \exp(-x)] dx, \quad (6)$$

式中 $\Delta_{kl} = \frac{\epsilon_k(i\xi_m) - \epsilon_l(i\xi_m)}{\epsilon_k(i\xi_m) + \epsilon_l(i\xi_m)}$, $\epsilon(i\xi_m) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x\epsilon''(x)}{x^2 + \xi^2} dx$, $\epsilon''(x)$ 是电磁场中物质在频率 x 处的响应方程的虚部。

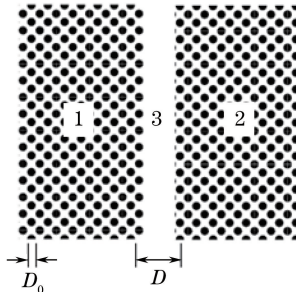


图 2 两个半无限平面 1、2 和中间介质 3 组成的系统

Fig. 2 System consisted of two planar semi-infinte media 1, 2 and intermedia 3

当材料在整个频率域 $0 \leq \omega \leq \infty$ 上的吸收光谱均已知时, $\epsilon''(x)$ 可以获得, 进而可以求得 $A_{1/3/2}$ 的值。当材料在整个光谱域上的信息不容易获得时, 可以近似求得中间介质 3 为真空或者空气时的哈梅克常数, 计算公式为^[11]

$$A_{1/3/1} = \frac{3k_B T}{4} \left[\frac{\epsilon_1(0) - \epsilon_3(0)}{\epsilon_1(0) + \epsilon_3(0)} \right]^2 + \frac{3h\omega_{1UV}}{32\pi\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)^2}{(n_1^2 + n_3^2)^{3/2}}, \quad (7)$$

式中 ω_{1UV} 为晶体材料 1 在紫外区的特征吸收频率, ϵ_1 和 ϵ_3 分别为材料 1 和材料 3 在真空中的介电常数, n_1 和 n_3 分别为材料 1 和材料 3 的折射率。求得 $A_{1/3/1}$ 和 $A_{2/3/2}$ 后, 可求得 $A_{1/3/2}$ 的值为^[11]

$$A_{1/3/2} = \sqrt{A_{1/3/1} \times A_{2/3/2}}. \quad (8)$$

4 常用复合激光晶体的键合条件

掺钕钇铝石榴石(Nd:YAG)和掺钕钒酸钇(Nd:YVO₄)晶体因其高增益、低阈值而成为常用的激光晶体材料, 为了减弱两者在高平均功率工作时的热效应, 人们制作了 YAG-Nd:YAG 键合晶体和 YVO₄-Nd:YVO₄ 键合晶体。同时, 蓝宝石材料具有高透光性、高热导率和高断裂强度, 是优良的键合晶体备选材料。下面讨论 YAG-Nd:YAG、YVO₄-Nd:YVO₄、蓝宝石-Nd:YAG 和蓝宝石-Nd:YVO₄ 四种键合晶体需要满足的键合条件。

令每种晶体的厚度均为 5 mm, 弹性模量和泊松比分别如下: $E_{YAG} = E_{Nd:YAG} = 310$ GPa, $\nu_{YAG} = \nu_{Nd:YAG} = 0.3$; $E_{YVO_4} = E_{Nd:YVO_4} = 133$ GPa, $\nu_{YVO_4} = \nu_{Nd:YVO_4} = 0.33$; $E_{sapphire} = 360$ GPa, $\nu_{sapphire} = 0.3$ 。哈梅克常数 A 与键合晶体的组成有关。文献[13]报道, $A_{sapphire/vac/sapphire} = 152$ zJ, 下标 vac 代表真空; 虽然 YAG、YVO₄ 在整个频率域的 $\epsilon''(x)$ 没有报道, 但是 YAG 和 YVO₄ 都是折射率较高且含有较强共价键的氧化物, 所以将 $n_{YAG} = 1.83$, $\epsilon_{0YAG} = 11.7$ ^[14] 代入(7)式得 $A_{YAG/vac/YAG} = 140$ zJ; 根据 $n_e = 2.256$, $n_o = 2.021$ 得 $\bar{n}_{YVO_4} = 2.099$, 再代入(7)式, 得 $A_{YVO_4/vac/YVO_4} = 243$ zJ。因为在 Nd:YAG 和 Nd:YVO₄ 中, Nd³⁺ 的掺杂量很少, 几乎不会影响基质材料的折射率 n 和真空中介电常数 ϵ_0 , 所以根据(7)式, $A_{Nd:YAG/vac/Nd:YAG}$ 和 $A_{Nd:YVO_4/vac/Nd:YVO_4}$ 仍分别与其基质材料相同。将 YAG、Nd:YAG、YVO₄、Nd:YVO₄ 和蓝宝石的哈梅克系数分别代入(8)式, 得 $A_{YAG/vac/Nd:YAG} = 140$ zJ, $A_{YVO_4/vac/Nd:YVO_4} = 243$ zJ, $A_{sapphire/vac/Nd:YVO_4} = 192$ zJ, $A_{sapphire/vac/Nd:YAG} = 146$ zJ。将上述四种材料的哈梅克常数代入(5)式, 依次得 $\Gamma_{YAG/vac/Nd:YAG} = 68$ mJ/m², $\Gamma_{YVO_4/vac/Nd:YVO_4} = 118$ mJ/m², $\Gamma_{sapphire/vac/Nd:YVO_4} = 94$ mJ/m², $\Gamma_{sapphire/vac/Nd:YAG} = 71$ mJ/m²。

将表面能计算结果代入(4)式, 得到 YAG-Nd:YAG、YVO₄-Nd:YVO₄、蓝宝石-Nd:YAG 和蓝宝石-Nd:YVO₄ 四种键合晶体的 σ - R 图线如图 3 所示。

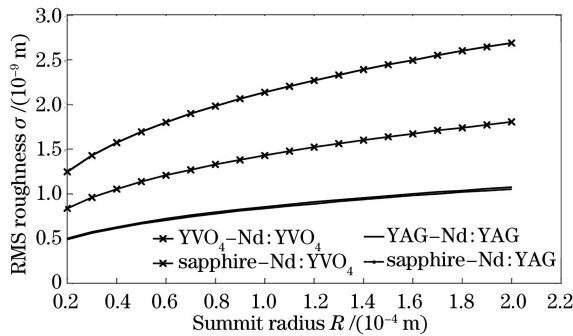


图 3 多种键合晶体的 σ - R 图线

Fig. 3 σ - R curves of various bonding crystals

在图 3 中, 如果某种晶体组合在键合面加工后的均方根粗糙度 σ 低于曲线中对应的 σ 值, 则该种晶体可以成功地进行光胶。相应地, 曲线位置越低, 该种晶体组合对表面形貌的要求越苛刻, 加工的精度要求越高。从图 3 看出, 按照光胶从易到难, 四种晶体的排序为 YVO₄-Nd:YVO₄、蓝宝石-Nd:YVO₄、YAG-Nd:YAG 和蓝宝石-Nd:YAG。从上述四种晶体组合光胶难易的排序看, 激光晶体材料的键合性与晶体是同种材料还

是异种材料无关。同种材料的键合(YAG-Nd:YAG 和 YVO_4 -Nd:YVO₄) 目前已有报道,但是异种材料的键合很少有报道,即使异种材料更容易光胶(蓝宝石-Nd:YVO₄比 YAG-Nd:YAG 容易光胶)。因为不同材料的热膨胀系数不同,在光胶之后的加热过程中,热膨胀会在键合面形成应力,导致键合失败。因此,消除异种材料键合过程中的应力是直接键合研究的另一个重点。

5 YAG、Nd:YAG 晶体的键合性判断

为了验证 σ - R 曲线对键合过程的指导作用,对一块 YAG 晶体和一块 Nd:YAG 晶体进行表面加工,得到的表面形貌参数(均方根粗糙度和峰顶半径)如表 1 所示。

表 1 晶体表面的均方根粗糙度和峰顶半径测量值
Table 1 Measured RMS roughness and summit radius of crystal surfaces

	σ /nm	R /mm
Nd:YAG sampling area 1	0.332	0.16 ± 0.04
Nd:YAG sampling area 2	0.390	0.16 ± 0.04
YAG sampling area 1	0.721	0.16 ± 0.04
YAG sampling area 2	0.863	0.16 ± 0.04

Note:RMS roughness σ and summit radius R are measured from an $80 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$ sampling area with a zygo optical surface profiler.

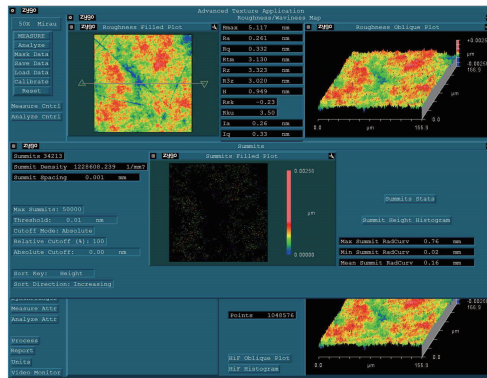


图 4 Nd:YAG 取样区域1顶点特性测量结果
Fig. 4 Summit features of Nd:YAG sampling area 1

将表1列出的两块晶体的均方根粗糙度代入 YAG-Nd:YAG 的 σ - R 曲线,结果如图 5 所示。从图 5 看出,加工的 YAG、Nd:YAG 晶体的均方根粗糙度 σ 低于 σ - R 图线,两者满足键合条件,可以光胶。选用此晶体进行光胶实验,获得了完全贴合的实验结果(光胶前后的晶体如图 6 所示),与理论分析一致。

为了验证光胶效果对键合结果的影响,在光胶之后对 YAG-Nd:YAG 光胶晶体进行热处理。热处理的过程是将光胶晶体置于真空环境中缓慢加热到适当温度后,恒温一段时间,之后再慢慢退火。热处理过程的

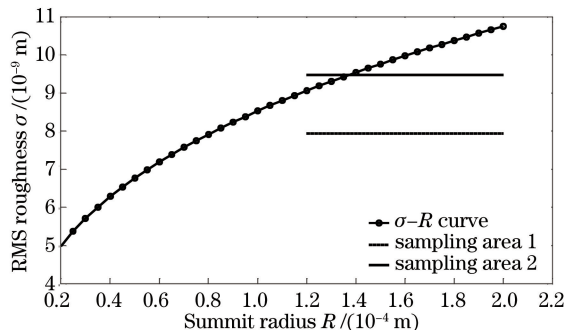


图 5 YAG-Nd:YAG 键合晶体的 σ - R 图线
Fig. 5 σ - R curve of YAG-Nd:YAG bonding crystal

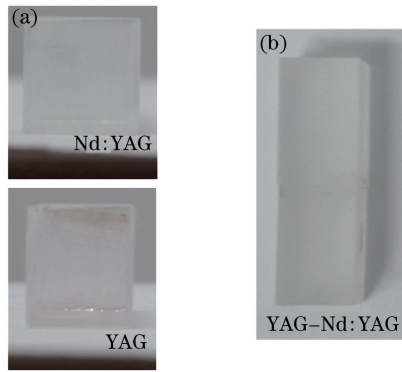


图 6 光胶前后的晶体。(a)研磨、抛光后的 YAG 和 Nd:YAG 晶体；(b)光胶后的 YAG-Nd:YAG 晶体

Fig. 6 Crystals before and after optical contacting. (a) YAG and Nd:YAG crystals after grinding and polishing;
(b) YAG-Nd:YAG composite crystal after optical contacting

真空度全程小于 10^{-3} Pa。在热处理过程中,键合面处的水分子和残留气体逐渐逸出,两块晶体通过扩散作用逐渐形成一个牢固的整体。在热处理之后,对 YAG-Nd:YAG 键合晶体进行了抽运光照射实验。使用中心波长为 808 nm 的激光二级管阵列产生峰值功率 2000 W、脉宽 200 μ s、重复频率 200 Hz 的抽运光并聚焦进入键合晶体,键合面处抽运光的面积为 30 mm²,此时对应的 808 nm 抽运光的能量密度为 2.67 J/mm²。进行一个月的激光输出后,键合晶体未出现开裂、脱离现象,证明光胶成功的晶体进行热处理后,其键合强度和键合稳定性满足实验要求。

6 结 论

直接键合技术可以制作同种材料之间、不同种材料之间的无胶键合晶体。结合使用 Yu 等^[6]的键合面缝隙闭合理论与 JKR 粘附力模型中对缝隙高度、缝隙长度的处理方法,得到了四种复合晶体表面平整度均低于 $\lambda/10$ 时均方根粗糙度对键合性影响的 σ -R 图线,分析了 YAG-Nd:YAG、YVO₄-Nd:YVO₄、蓝宝石-Nd:YAG 和蓝宝石-Nd:YVO₄ 四种复合晶体的键合难易程度,并以 YAG-Nd:YAG 为例,说明使用 σ -R 曲线判断键合性的方法,最终得到了强度高、稳定性好的键合晶体。对复合晶体键合条件的判断方法可以推广到其他激光晶体,为键合晶体的选材和键合工艺的参数优化提供参考。

参 考 文 献

- 1 Haisma J, Spierings B A C M, Biermann U K P, *et al.* Diversity and feasibility of direct bonding: a survey of a dedicated optical technology [J]. *Applied Optics*, 1994, 33(7): 1154-1169.
- 2 Lee H C, Meissner O R, Meissner H E. Characteristics of AFB interfaces of dissimilar crystal composites as components for solid state lasers[M]//Jin G F, Li J Z. *Laser metrology*. Beijing: Science Press, 1998: 162-165.
- 3 Lee H, Meissner H E, Meissner O R. Adhesive-free bond (AFB) CVD diamond/sapphire and CVD diamond/YAG crystal composites[C]. *SPIE*, 2006, 6216: 62160O.
- 4 Steng I R, Mitani K, Lehman V, *et al.* Silicon wafer bonding: chemistry, elasto-mechanics and manufacturing[C]. *IEEE SOS/SOI Technology Conference*, Stateline, Nevada, 1989: 123-124.
- 5 Tong Q Y, Gösele U. Thickness considerations in direct silicon wafer bonding [J]. *Journal Electrochemical Society*, 1995, 142 (11): 3975-3979.
- 6 Yu H H, Suo Z. A model of wafer bonding by elastic accommodation[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1998, 46(5): 829-844.
- 7 Fan H, Xu J G, Sze K Y. Energy-rate consideration in wafer bonding[J]. *Finite Elements in Analysis and Design*, 2006, 42(8-9): 709-714.
- 8 Gui C, Elwenspoek M, Tas N, *et al.* The effect of surface roughness on direct wafer bonding[J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 85(10): 7448-7454.
- 9 Liao G, Shi T, Lin X, *et al.* Effect of surface characteristic on room-temperature silicon direct bonding[J]. *Sensors and Actuators A*, 2010, 158(2): 335-341.

- 10 Ma Ziwen. Experimental and theoretical study on low-temperature wafer bonding[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2007: 25.
马子文. 晶圆低温键合的理论及实验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007: 25.
- 11 Israelachvili J N. Intermolecular and surface forces[M]. 3rd edition. New York: Academic Press, 2011: 277.
- 12 Lifshitz E M. The theory of molecular attractive forces between solids[J]. Soviet Physics, 1956, 2(1): 73-83.
- 13 Bergström L. Hamaker constants of inorganic materials[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1997, 70: 125-169.
- 14 Hurrell J P, Porto S P, Chang I F, *et al.* Optical phonons of yttrium aluminum garnet [J]. Physical Review, 1968, 173(3): 851-856.