

退火对 GaAs 窗口晶体力学性能的影响

黎建明 屠海令 郑安生

(北京有色金属研究总院国家半导体材料工程研究中心, 北京 100088)

摘要: 在 LEC GaAs 晶片中, 存在相当大的弹性应变, 在高温退火后, 晶片的晶格参数的相对变化量不到原生晶片的 70%, 残余应力得以部分释放, 从而减小残余应力诱生断裂的可能性, 提高了 GaAs 晶体的断裂模数. 原生 GaAs 晶体加工的样品的断裂模数平均值约为 135MPa, 而退火 GaAs 晶体加工的样品的断裂模数平均值更高, 约为 150MPa, 断裂模数最高值达 163MPa.

关键词: GaAs; 断裂模数; 退火

PACC: 6220

中图分类号: TN304.2'3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)01-0043-05

1 引言

随着 CO₂ 激光器的出现以及它在通信、材料加工等方面的发展, 引起对寻找一个在 10.6μm 光学窗口材料的研究的极大注意. 透红外 CO₂ 激光的窗口材料包括半导体材料(如 Ge、CdTe、ZnSe 和 GaAs)、电介质材料(如 KCl、NaCl)和红外玻璃(如 KRS-5); 综合材料的机械、光学和热特性, 在高功率 CO₂ 激光器应用场合, 只有 GaAs 和 ZnSe 两种材料得到了广泛的应用^[1].

CO₂ 分子激光器是连续输出激光功率很高的器件, 反射镜因为吸收了辐射能量而发热, 又因水冷形成温度梯度而发生形变, 严重时导致片子炸裂. 另外, 放电管内的气压远小于一个大气压, 负压运行承受的压力也会使反射镜发生形变. 所以, 共振腔反射镜材料也要有较高的机械强度. 如果要使窗口晶片不致因强光辐照或大气压力引起破裂, 那么腔片的最小厚度 d 应满足如下条件^[2]:

$$d = 0.433D(ps/A)^{1/2} \quad (1)$$

式中 D 是腔片的直径(如果用在布儒斯特窗口片上, D 是椭圆面的长轴); p 是共振腔内外的气压差; s 是安全因子; A 是破碎模量(modulus of fracture).

可见, 窗口晶片的厚度越大, 对防止压力形变有利, 但会增加窗口晶体对激光功率的吸收, 因此, 必

须权衡两方面的得失来选择合适的厚度.

对于球面窗口, 可能由于弹性弯曲而破坏, 其临界应力 P_{cr} 为:

$$P_{cr} = \frac{5.5\bar{E}(d/D)^2}{\sqrt{1-u^2}} \times 10^3 \quad (2)$$

式中 \bar{E} 、 u 分别为腔片材料的杨氏模量和泊松比.

设计要求窗口所能承受的压力必须高出 100%, 可见晶体的力学参数是光学设计必不可少的参数.

作为光学材料的质量参数, 一般采用断裂模数(modulus of rupture). GaAs 是脆性材料, 当它受力时无明显的永久变形就会断裂. 关于 GaAs 窗口晶体断裂模数的研究未见有详细报道. 李贺成等人^[3]对光学元件 Ge 晶体的断裂模数的测量方法——四点弯曲法进行了详细地研究, 其测量结果与美国、英国和比利时等国提供的数据基本相符, 结果可靠. 要保证激光窗口用 GaAs 材料的机械强度, 减小窗口片的临界厚度, 研究降低窗口材料的残余应力是十分必要的. 影响 GaAs 窗口晶体断裂模数的因素主要有光学加工和 GaAs 体材料中的残余应力. 光学加工会在 GaAs 窗口基片的表面引入损伤, 其对 GaAs 窗口晶体断裂模数的影响, 我们已作了详细的报道^[4]. 本文采用 X 射线三轴晶衍射法和 Ge 晶体的断裂模数四点弯曲测量法分别研究了退火对 GaAs 窗口晶体的晶格点阵常数和断裂模数的影

响.

2 实验

2.1 测量方法

2.1.1 点阵常数的 X 射线三轴晶衍射测量法

X 射线三轴晶衍射法测定点阵常数, 是利用三轴晶衍射精确测得的晶体衍射线峰位 2θ 角数据, 根据布拉格定律 $2d\sin\theta = n\lambda$ 和点阵常数 d 值之间的关系式计算出点阵常数值. 在布拉格公式和点阵常数与面间距的关系式中, 所用波长 λ 可给出 $0.5 \times 10^{-7} \text{nm}$ 精度的值, 故点阵常数测量的精确度主要与 θ 和 $\Delta\theta$ 有关.

2.1.2 断裂模数四点弯曲测量法

弯曲状态下的断裂模数, 是指样品在弯曲状态下由一梁式负载造成断裂时, 断裂纤维的最大拉伸应力或压缩应力. 矩形截面的抗弯曲截面(section modulus) W 为: $W = bh^2/6^{[4]}$, 梁在纯弯曲时, 产生断裂时的最大应力点应发生在离中性轴最远处, 其对应的最大应力为^[5-7]:

$$\sigma_{\max} = \frac{M}{W} = \frac{6M}{bh^2} \quad (3)$$

式中 M 为作用在梁横截面上的弯矩; b, h 分别表示矩形截面的宽和高.

四点弯曲法最大弯矩 M_{\max} 的计算公式为: $M_{\max} = P(L-l)/4$, 其弯曲图如图 1 所示. 把它们分别代入上式, 可得断裂模数计算公式:

$$\sigma_4 = \frac{3P(L-l)}{2bh^2} \quad (4)$$

式中 P 为断裂时的负载; σ_4 为四点弯曲法的断裂模数.

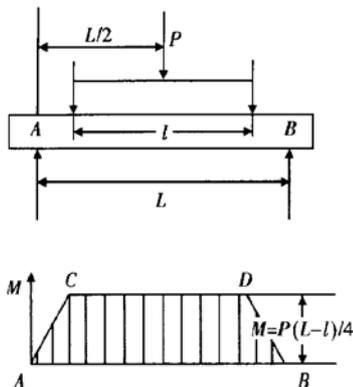


图 1 四点弯曲示意图

Fig. 1 Sketch of four point bending

图 1 可知, 在四点弯曲中式样内部在两个负载点 C, D 之间形成最大应力. 测量中, C, D 间的任何一点发生断裂都是可以的. 因此, 采用四点弯曲法来测量砷化镓晶体的断裂模数.

2.2 测量设备

点阵常数的测量仪器为 Phillip 公司生产的 X'Pert-MRD, 利用 $\text{CuK}\alpha 1$ 辐射, X 射线波长为 0.1540563nm . 管电压为 40kV , 管电流为 40mA . 单色晶体为高纯 Ge, GaAs 样品采用 (444) 面衍射, 步进角为 0.0001° .

晶体断裂模数测量设备为日本 AG-25TA 微机电子拉力试验机. GaAs 和 Ge 同属脆性半导体材料, 为适应 GaAs 的测量, 采用 Ge 断裂模数测量用压力器^[3], 压力器的上部开有凹槽, 确保负载均匀分配在压力器下部的两个圆柱上, 其下部两个圆柱体与样品保证点接触.

2.3 样品的制备

2.3.1 GaAs 窗口晶体生长与晶片退火

实验采用 LEC 法生长轻掺镓的 GaAs 激光窗口晶体. 实验原料为 6N Ga 和 6N As, 补偿掺杂剂铬(4N) 约为 6N Ga 和 6N As 重量的 0.02%. 研制的 GaAs 晶体锭条从头至尾的铬浓度为 $2 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$; 位错密度 (EPD) 为 $(2.5 \sim 7) \times 10^4 \text{cm}^{-2}$, 晶体头部位错密度径向分布呈 “V” 型, 中部的径向位错分布呈 “W” 型.

为减少晶体中残余应力, 提高机械强度和光学性能, 需要对窗口晶片进行退火处理. 退火 GaAs 窗口晶体基片样品的直径为 $52 \sim 65 \text{mm}$, 厚度约为 6mm . 图 2 是 GaAs 窗口切割晶片在退火过程的温

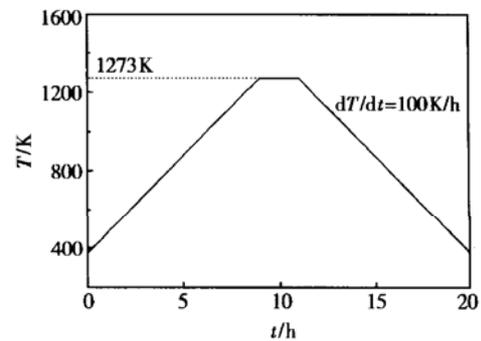


图 2 退火温度-时间变化曲线图

Fig. 2 Time variation of temperature on GaAs window wafer surface

度随时间的变化关系. 先以 100K/h 升温速率缓慢加热至 1273K, 在此温度下高纯氮气氛中退火 2h, 再 100K/h 降温速率缓慢降至室温.

2.3.2 GaAs 窗口测量样品制备

首先分别将原生、退火 GaAs 切割晶片, 经光学抛光后用化学腐蚀方法去除表面损伤层, 用石蜡将其粘贴在样品托上, 使样品不受应力, 严格控制室温, 保证在测量过程中温度在 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 变化, 进行三轴晶衍射法点阵常数的测量.

然后分别从原生、退火 GaAs 切割晶片(厚度约为 6mm)切取 $4\text{mm} \times 6\text{mm} \times 40\text{mm}$ 的毛坯试样条, 先用 302#、303# 金刚砂研磨去除切割刀痕, 再用 Al_2O_3 粉在抛光机上把承受外力的两个相对侧面(即 $40\text{mm} \times 6\text{mm}$ 面)抛至镜面; 对两相对承受压力

的表面用 302#、303# 金刚砂研磨去除切割刀痕, 经机械抛光后再化学抛光, 获得机械化学抛光两相对承受压力的表面; 表面清洁处理后, 用千分表测量两端的 b 和 h , 要求其误差在 $\pm 0.5\%$ 以内.

3 结果及讨论

3.1 测量结果

3.1.1 GaAs 晶片的 X 射线三轴晶衍射法点阵常数测量结果

分别对同一 GaAs 锭条头部、中部的退火前后 6mm 厚 GaAs 窗口晶片经机械抛光后再化学抛光(化学腐蚀)的样品进行 X 射线三轴晶衍射法点阵常数测量, 其结果如图 3 所示.

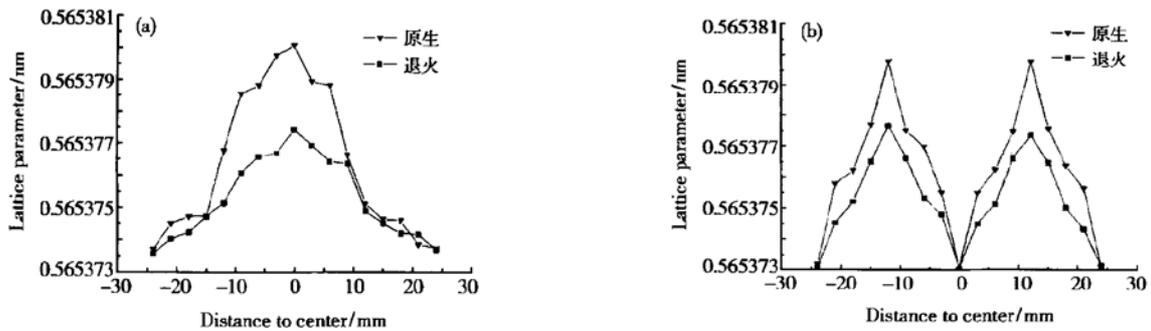


图3 退火前后 6mm 厚 GaAs 激光窗口晶片沿 $\langle 110 \rangle$ 径向晶格参数分布 (a) 头部 GaAs 窗口晶片沿 $\langle 110 \rangle$ 径向晶格参数分布; (b) 中部 GaAs 窗口晶片沿 $\langle 110 \rangle$ 径向晶格参数分布

Fig. 3 Lattice parameter variation across a (100) plane of lightly Cr-doped SI-GaAs for laser windows along the $\langle 110 \rangle$ direction

3.1.2 机械化学抛光加工 GaAs 晶体的断裂模数测量结果

我们分别对原生、退火的 GaAs 晶片用机械抛光后再作化学抛光(化学腐蚀)加工的样品进行晶体断裂模数测试, 获得如表 1 所示的结果. 原生 GaAs 晶片加工的样品的断裂模数平均值约为 135MPa. 而退火 GaAs 晶片加工的样品的断裂模数平均值更高, 约为 150MPa, 断裂模数最高值达 163MPa.

表 1 GaAs 晶体断裂模数测量结果

Table 1 Measurement values of modulus of rupture for GaAs samples

机械抛光+ 化学抛光样品	变化范围 /MPa	平均值 /MPa	标准偏差 /MPa
原生 GaAs 晶体	120~ 150	135	8.3
退火 GaAs 晶体	140~ 163	151	9.2

3.2 分析与讨论

3.2.1 退火对 GaAs 晶体中残余应力的影响

GaAs 晶体中 Cr 杂质浓度小于 $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, 由 Cr_{Ga} 受主杂质引起的晶格常数的相对变化小于 10^{-7} , 它对点阵常数的影响可忽略^[8]; GaAs 样品晶格点阵常数实验研究表明晶格常数与位错密度 (EPD) 无关^[8]; 因此, 残余应力是影响 GaAs 窗口晶体点阵常数的主要因素.

图 3(a) 为 GaAs 单晶头部厚度均为 6mm 的两相邻晶片的沿 $\langle 110 \rangle$ 径向晶格参数分布图. 两条曲线分别为未退火和退火样品的晶格参数测量值. 两晶片晶格参数的最小值在晶片边缘, 晶格参数的最大值都在晶片中心. 未退火的晶片晶格参数在平均晶格参数 $\pm 3.5 \times 10^{-6} \text{nm}$ 的范围变化, 晶格参数相对

变化测量值 $\Delta a/a = \pm 6.2 \times 10^{-6}$; 而退火晶片的晶格参数在平均晶格参数的 $\pm 2.0 \times 10^{-6} \text{ nm}$ 较小的范围变化, 晶格参数相对变化量 $\Delta a/a = 3.5 \times 10^{-6}$. 退火的晶片晶格参数的相对变化量不到原生晶片的 60%. 头部晶片位错分布呈“V”型. 根据热弹应力弛豫理论, 位错密度较高处, 热弹应力释放较完全, 该位置的残余应力就减小, 这样边沿部分的残余应力比中间的小, 而残余应力很可能为张应力, 晶格常数变小, 因此头部晶片的晶格参数沿 $\langle 110 \rangle$ 径向的分布呈“^”型.

图 3(b) 为中部相邻晶片更为典型的晶格参数分布曲线图. 两条曲线分别为 6mm 厚未退火和退火样品的晶格参数测量值. 从图中可知, 退火晶片的晶格参数相对变化比未退火晶片的晶格参数相对变化要小. 未退火的晶片晶格参数在平均晶格参数 $\pm 3.5 \times 10^{-6} \text{ nm}$ 的范围变化, 晶格参数相对变化测量值 $\Delta a/a = \pm 6.2 \times 10^{-6}$; 而退火的晶片晶格参数在平均晶格参数的 $\pm 2.4 \times 10^{-6} \text{ nm}$ 较小的范围变化, 晶格参数相对变化量 $\Delta a/a = 4.25 \times 10^{-6}$. 退火的晶片晶格参数的相对变化量不到原生晶片的 70%. 由于中部的位错密度径向分布呈“W”型, 晶片的中心部分和边沿部分高位错密度处热弹应力释放较完全, 残余应力减小; 这些位置的晶格参数较低; 因而晶片的晶格参数径向分布呈“M”型, 与王玉田等人^[9]观察的一致.

3.2.2 退火对 GaAs 晶体断裂模数的影响

退火可以提高 GaAs 晶体的断裂模数. 一般而言, 晶体中的残余应力和加工引入的表面损伤都增加诱生断裂的可能性; 降低 GaAs 晶体的断裂模数. 在外力作用下, 晶体中的残余应力和加工引入的表面损伤层中的缺陷、裂纹及残余应力等因素诱生断裂的可能性增大, 有缺陷、裂纹或应力的区域首先断裂, 致使断裂模数降低^[4]. 而机械化学抛光本身对 GaAs 窗口基片的损伤很小^[10, 11], 对 GaAs 晶体的断裂模数影响可以忽略; 再考虑到同样的加工条件——机械抛光后再化学抛光(化学腐蚀), 因此, 退火 GaAs 晶体的断裂模数平均值比原生 GaAs 晶体的断裂模数值高的决定因素是退火使晶体中的残余应力得到有效地释放, 减小残余应力诱生断裂的可能性.

4 结论

在 LEC GaAs 晶片中, 存在相当大的弹性应

变. 晶片高温退火后, 退火晶片的晶格参数的相对变化量不到原生晶片的 70%, 残余应力得以部分释放, 从而减小残余应力诱生断裂的可能性, 提高了 GaAs 晶体的断裂模数. 原生 GaAs 晶片加工样品的断裂模数平均值约为 135MPa, 而退火 GaAs 晶片加工的样品的断裂模数平均值更高, 约为 150MPa, 断裂模数最高值达 163MPa.

参考文献

- [1] Yang Baochun, Cheng Zhaogu, Chen Gang, et al. China Laser, 1995, 22(4): 271[杨宝春, 程兆谷, 陈刚, 等. 中国激光, 1995, 22(4): 271]
- [2] Patel B S. Optical suitability of window materials for CO₂ lasers. Appl Opt, 1977, 16: 1232
- [3] Li Hecheng, Zhang Mei, Li Guihua, et al. Chinese Journal of Rare Metals, 1995, 19(2): 107[李贺成, 张梅, 李桂华, 等. 稀有金属, 1995, 19(2): 107]
- [4] Li Jianming, Tu Hailing, Zheng Ansheng. Chinese Journal of Rare Metals, 2002, 26(6): 413(in Chinese)[黎建明, 屠海令, 郑安生. 稀有金属, 2002, 26(6): 413]
- [5] Higdun, Ohlsen, Stiles, et al. Translated by Yi Zhonghuang, Zhou Zhi, Zong Hongsheng, et al. Material mechanics(in Chinese), Beijing: Higher Education Press, 1985: 158[Higdun, Ohlsen, Stiles, 等著. 易钟煌, 周芝, 宗洪生, 等译. 材料力学. 北京: 高等教育出版社, 1985: 158]
- [6] Liu Liequan, Liang Shuping. Material mechanics (in Chinese). Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Press, 1996: 154[刘烈全, 梁枢平, 编. 材料力学. 武汉: 华中理工大学出版社, 1996: 154]
- [7] Shan Huizu. Material mechanics(in Chinese). Beijing: National Defence Industry Press, 1981: 156[单辉阻, 主编. 材料力学. 北京: 国防工业出版社, 1981: 156]
- [8] Li Jianming, Tu Hailing, Hu Guangyong, et al. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23(11): 1187(in Chinese)[黎建明, 屠海令, 胡广勇, 等. 半导体学报, 2002, 23(11): 1187]
- [9] Wang Yutian, Chen Nuofu, He Hongjia, et al. Chinese Journal of Semiconductors, 1998, 19(4): 267(in Chinese)[王玉田, 陈诺夫, 何宏家, 等. 半导体学报, 1998, 19(4): 267]
- [10] Mcguigan S, Thomas R N, Barrett D L, et al. Growth and properties of large-diameter indium lattice-hardened GaAs crystals. J Cryst Growth, 1986, 76: 217
- [11] Chen Jianbang, Qian Jiayu, Yang Jun. Chinese Journal of Rare Metals, 1998, 22(5): 392[陈坚邦, 钱嘉裕, 杨钧. 稀有金属, 1998, 22(5): 392]

Effect of Annealing on Modulus of Rupture of GaAs Window Crystals

Li Jianming, Tu Hailing and Zheng Ansheng

*(National Engineering Research Center for Semiconductor Materials, General Research Institute
for Non-Ferrous Metals, Beijing 100088, China)*

Abstract: A remarkable spatial variation of elastic strain exists in LEC GaAs window wafers; and the strain can be released greatly by window wafer annealing. The lattice parameter variations in annealed LEC GaAs wafers are less than 70% of those in the as-grown wafers. After mechanical-chemical polishing, the average value of modulus of rupture for as-grown GaAs samples is about 135MPa; and the average value of modulus of rupture for annealed GaAs samples is about 150MPa with the highest value of about 163MPa, which due to the decreasing of the residual stresses by high-temperature window wafer annealing.

Key words: GaAs; modulus of rupture; annealing

PACC: 6220

Article ID: 0253-4177(2004)01-0043-05