

文章编号: 0258-7025(2010)12-3140-05

电子束蒸镀 H4 膜工艺及其在 808 nm 激光器腔面膜上的应用

刘春玲¹ 王春武¹ 王广德¹ 乔忠良² 姜文龙¹ 么艳平¹ 陈万金³

¹ 吉林师范大学信息技术学院, 吉林 四平 136000
² 长春理工大学高功率半导体激光国家重点实验室, 吉林 长春 130022
³ 吉林师范大学物理学院, 吉林 四平 136000

摘要 采用离子辅助电子束蒸镀 H4(H4 是两种激光损伤阈值较高的材料氧化钛和氧化镧化合而成, 分子式 LaTiO₃) 薄膜。研究了氧气压力和基底温度对薄膜的光学性能的影响。实验发现, 随着基底温度升高, H4 膜的折射率 n 明显增加, 基底温度为 100 °C 时, $n_{808\text{ nm}} = 2.14$; 随着氧气压力的降低, H4 膜的消光系数 k 变化很小, 氧气压力为 2.67×10^{-2} Pa 时, 在 400 nm 以上波段几乎没有吸收, $k_{400\text{ nm}} = 2 \times 10^{-4}$ 。将优化的工艺参数用于 808 nm 激光器腔面高反射膜的镀制, 并与采用氧化钛作为高反射膜镀制的激光器进行了比较, 获得的激光输出特性略好于氧化钛的器件。因此, 采用 H4 制备半导体激光器高反射膜是一种完全可行的新方法。

关键词 薄膜; H4 膜; 半导体激光器; 腔面膜; 电子束蒸发

中图分类号 TN248.4; O484.4 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20103712.3140

Process Investigation of H4 Thin Film Prepared by Electron Beam Evaporation and Application on Laser Diodes Cavity Coatings

Liu Chunling¹ Wang Chunwu¹ Wang Guangde¹ Qiao Zhongliang² Jiang Wenlong¹
Yao Yanping¹ Chen Wanjin³

¹ The College of Information and Technology, Jilin Normal University, Siping, Jilin 136000, China

² State Key Laboratory of High Power Semiconductor Lasers, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China

³ Physics College, Jilin Normal University, Siping, Jilin 136000, China

Abstract H4 thin films (which is a compound of titanium oxide and lanthanum oxide, chemical formula is LaTiO₃) have been prepared by the ion assisted electron beam depositing technology. The effect of the substrate temperature and oxygen gas stress influencing on the optical characteristics of H4 thin films have been investigated. It is found that the refractive index n dramatically increases with the substrate temperature building-up, the value of $n_{808\text{ nm}}$ is 2.14 at 100 °C of the substrate temperature; the extinction coefficient k has changed little with the oxygen pressure reduction, the value of $k_{400\text{ nm}}$ is 2×10^{-4} at 2.67×10^{-2} Pa of the oxygen pressure. The optimized parameters are applied to the preparation of high reflection mirror of 808 nm lasers, compared with the lasers using titanium oxide as HR films, have obtained a little better laser output characteristics. Therefore, it is a kind of new method of completely feasible that H4 thin films are used as high reflectivity facet coatings of laser diodes.

Key words thin films; H4 thin films; semiconductor laser; facet coating; electron beam evaporation

收稿日期: 2010-07-05; 收到修改稿日期: 2010-07-23

基金项目: 国家青年基金(10804036)、吉林省科技发展计划项目(20080528, 20082112)和四平市科技局计划项目(四科合字第 2008013 号)资助课题。

作者简介: 刘春玲(1980—), 女, 博士, 讲师, 主要从事光电材料与器件方面的研究。E-mail: lclcw@yahoo.com.cn

1 引言

腔面膜的镀制是高功率半导体激光器制作过程中极其重要的工艺步骤。优质的腔面膜不但能够满足激光器单面输出的反射率要求,而且还能对腔面起到钝化的作用,即饱和腔面的悬挂键,减少表面态密度,保护激光器腔面不受污染,有利于提高器件的灾变性光学损伤(COD)阈值,增加器件的工作可靠性^[1]。半导体激光器腔面增透膜(AR)一般采用 Al_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 , SiO_2 等膜料来设计单层或双层膜,工艺比较简单也相对比较成熟,而高反射膜(HR)膜系都是通过交替沉积高、低折射率薄膜来实现的。目前,低折射率材料主要是 SiO_2 和 Al_2O_3 ,性能都基本稳定,然而,不同的高折射率材料对激光器输出性能影响较大。因此,国内外在高折射率材料方面研究较多^[2~4]。 TiO_2 是常见的高折射率光学镀膜材料^[5,6],但其材料本身不稳定,随着镀膜的进行,坩埚中剩料的化学组成不断发生变化,严重影响了镀膜的稳定性和薄膜的成品率。研究表明,某些稀土化合物如 La_2O_3 的加入将能显著改善 TiO_2 材料的性能,在此基础上得到高稳定的高折射率材料^[7]。 La_2O_3 与 TiO_2 能形成化合物,如 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, LaTiO_3 等^[8],如能形成单相化合物,将有望避免 TiO_2 的缺点。有关这些化合物的制备方法见文献^[7~9]。H4 是最近几年研制出来的一种新型的高折射率材料^[10],是通过特殊的工艺将两种激光损伤阈值较高的材料氧化钛和氧化镧化学合成得到的,主要成分是 LaTiO_3 ,这种材料的折射率为 2.02~2.16($\lambda=808\text{ nm}$),该膜料光学性能稳定,不易与其他物质发生反应,容易蒸镀而且吸收很小,波长在 400 nm 以上波段几乎没有吸收,其透明区较宽,为 360~7000 nm,其应用比较广泛,但在半导体激光器腔面膜上的应用还未见报道。本文选择它作为激光器高反射膜系中的高折射率材料,同时,使用常规的 SiO_2 ($n_L=1.46$) 材料作为低折射率材料。结果表明,采用这种方法所镀制的高反射膜应用在 808 nm 半导体激光器中,获得了令人满意的激光输出特性。

2 H4 膜的制备及结果分析

实验中使用的镀膜设备是美国丹顿公司的 Integrity36 真空镀膜机,配有 CC-105 型宽束冷阴极离子源及石英晶振监控和光学监控系统,蒸发过程完全由计算机程序控制,保证薄膜具有高度的均

匀性和重复性。H4 膜料是从德国进口的,颗粒直径为 1~4 μm ^[10]。基片为 n-GaAs,用离子辅助电子束镀膜。采用美国 J. A. Woollam 公司的可变入射角光谱椭偏仪测量膜的折射率 n 和消光系数 k ,波长范围为 300~1100 nm。每次工艺同时准备 3 个样品,所有数据都是所测样品的平均值。

在制备 H4 膜过程中发现,膜的折射率受基底温度影响较明显。选择三个温度点:室温,100 $^{\circ}\text{C}$,300 $^{\circ}\text{C}$,研究了膜的折射率随基底温度的变化规律,并用椭偏仪测量膜的折射率 n ,实验数据如图 1 所示。从图 1 可知,如果基底不加热,膜的折射率较低, $n_{808\text{ nm}}=2.02$,而且膜层本身硬度较低,与基底结合也不好;当基底温度是 100 $^{\circ}\text{C}$ 时,膜的折射率有明显提高, $n_{808\text{ nm}}=2.14$,机械强度很高,与基底结合良好;继续增加基底温度,折射率提高不明显,当加热到 300 $^{\circ}\text{C}$ 时, $n_{808\text{ nm}}=2.16$ 。考虑到激光器芯片不适合太高的温度,因此选择基底温度为 100 $^{\circ}\text{C}$ 。

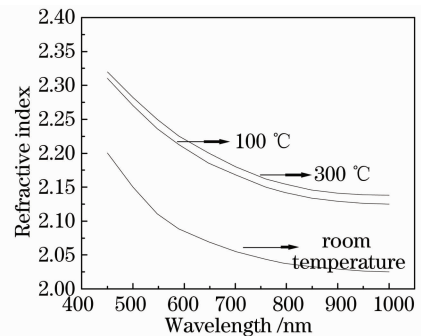


图 1 不同衬底温度对应的 H4 膜的折射率随波长的变化

Fig. 1 Curves of H4 film refractive index changing with wavelength at different substrate temperatures

在制备 H4 膜的过程中还发现,沉积过程中氧气压力对 H4 膜的光学性能影响很小。当氧气压力在 $1.07 \times 10^{-2} \sim 2.67 \times 10^{-2}$ Pa 范围内变化时,沉积相同厚度(300 nm)的 H4 膜,采用椭偏仪测量膜的消光系数 k ,波长范围 300~1100 nm。结果发现,波长在 400 nm 以上的波段,不同氧压的膜的消光系数变化并不明显, $k_{400\text{ nm}}$ 值基本在 $2 \times 10^{-4} \sim 9 \times 10^{-4}$ 范围内变化,当氧气压力为 6.67×10^{-3} Pa 时,H4 膜的消光系数才开始有较大增加, $k_{400\text{ nm}}$ 值为 3.1×10^{-3} 。同时,在相同氧压变化范围内,镀制相同厚度的氧化钛膜,进行了两者的比较实验,如图 2 所示。实验结果发现,氧气压力对氧化钛膜的光学性能影响比较大,氧气压力在 2.67×10^{-2} Pa 时, $k_{400\text{ nm}}$ 值为 2.5×10^{-4} ,和 H4 膜的基本相等,但是随着氧气压力

减小,消光系数明显增加,氧气压力在 1.07×10^{-2} Pa 时,氧化钛膜的消光系数达到 7×10^{-3} (400 nm 处)。因此,和氧化钛膜比较,H4 膜光学性能稳定,沉积过程中受氧气压力影响小,工艺重复性好。

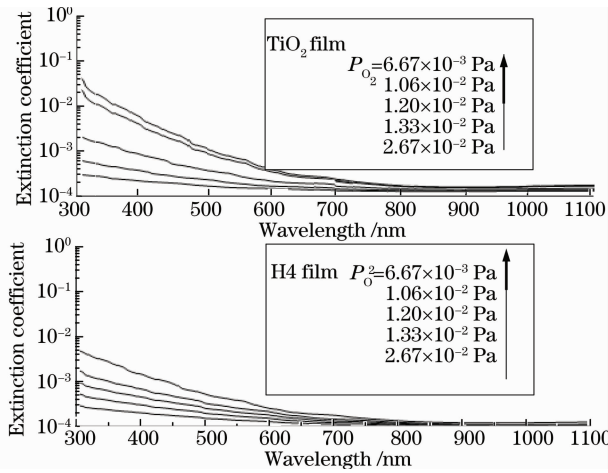


图2 氧气压力对 H4 膜和氧化钛膜的吸收系数的影响

Fig. 2 Effect of the oxygen pressure influencing on the k value of H4 and titanium oxide films

3 激光器腔面膜的应用

3.1 高反射膜设计及实验

经过 H4 膜工艺参数的优化后,选取基底温度为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,氧气压力为 2.67×10^{-2} Pa,对应的折射率 $n_{808\text{ nm}} = 2.14$,消光系数为 $k_{808\text{ nm}} = 2 \times 10^{-4}$ 。低

折射率材料选择常规的 SiO_2 ($n_L = 1.46$) 材料。另外,由于 Si 的折射率与 AlGaAs 芯片折射率很接近 ($n_{\text{Si}} = 3.4, n_{\text{AlGaAs}} = 3.5$),不会影响 AlGaAs 的光学性能,而掺入氢的非晶硅(a-Si:H)可以降低膜的光学吸收^[11],并且氢等离子体对 III-V 激光器材料表面可以起到良好的钝化作用^[12],所以采用在端面先镀制一薄层 a-Si:H 膜将 AlGaAs 表面钝化,以减少表面态密度,提高器件的 COD 阈值,增加器件的工作可靠性。同时,在 AlGaAs 表面沉积 a-Si:H 膜也解决了实际工艺中的 SiO_2 薄膜和 AlGaAs 衬底结合不牢固的问题。

实验验证,采用 5 对低、高折射率的膜层,高反射膜膜系结构为: AlGaAs | 0.2a-Si:H-5 ($\text{SiO}_2/\text{H4}$) | Air,在不考虑吸收的情况下,最高反射率可达 97.23%。激光器前腔面镀单层 SiO_2 作为增透膜,理论模拟值 $R_{808\text{ nm}} = 5.9\%$ 。

因为常规的电子束蒸发所得的薄膜结构松散,容易吸潮,质量不高,不能满足半导体激光器腔面膜的要求。为了克服电子束蒸发的不足, SiO_2 和 H4 两种膜料都采用离子辅助蒸镀到激光器的前后腔面上^[13,14]。在镀制过程中,离子源功率、气体的流量、基底温度对膜的折射率和吸收都有影响。为了减少材料的本身吸收,要经过多次实验进行优化,优化后的工艺参数如表 1 所示。

表 1 高反射膜的工艺参数

Table 1 Process parameters of HR films

Film name	XTAL(thickness by crystal control) /nm	Temp. / $^{\circ}\text{C}$	Press / (10^{-2} Pa)	Rate / (nm/s)	Gas flow / (mL/min)	V_n / V	V_d / V
a-Si:H ($n=3.2$)	13.0	150	3.47	0.34	2(H_2), 10(Ar_2)	90.7	13.8
SiO_2 ($n=1.46$,	138.8	50	1.33	0.6~0.8	0	89.7	13.3
H4 ($n=2.14$)	94.9	100	2.67	0.32	15(O_2)	89.5	13.5

3.2 结果与分析

采用 UV-3100 PC 分光光度计测试 HR 膜的反射率曲线,如图 3 所示。从测量结果看出,在波长为 808 nm 处,后端面的 HR 膜反射率达到 96.8%。AR 膜的透射率达到 93.7%。由于制备时的起始真空度、膜料蒸发速率及离子源功率的取值不同,致使膜料的折射率有所变化,而最终导致实测曲线与理论曲线还有细微的差别。

镀完后取出芯片进行解理成腔长都是 1 mm,宽为 0.5 mm 的单管激光器,以待封装后测试。为

了和氧化钛膜比较,用氧化钛代替 H4 膜,在激光器的后腔面上做了相同结构的高反射膜。表 2 是 3 种不同腔面膜的激光器对照表。利用激光器综合测试仪得到器件的 $P-I$ 曲线。在常温脉冲条件下,测得每组激光器中具有代表性的 $P-I$ 曲线如图 4 所示(测试条件: $f=50\text{ Hz}$, $t=150\text{ }\mu\text{s}$,室温)。图 4 中曲线 1 代表表 2 中的第 1 组,未镀膜的激光器 $P-I$ 曲线,阈值电流为 0.48 A, COD 阈值 0.82 W;曲线 2 代表第 2 组,镀 SiO_2 AR + 0.2a-Si:H-5 ($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$) HR 膜系的激光器 $P-I$ 曲线,阈值电流 0.5 A,

COD 阈值为 3.05 W; 曲线 3 代表第 3 组, 镀 $\text{SiO}_2/\text{AR}+0.2\text{a-Si:H-5}(\text{SiO}_2/\text{H4})$ HR 膜系的激光器 $P-I$ 曲线, 阈值电流和曲线 2 的基本相同, 说明两种激光器前腔面的反射率接近, 但对应的 COD 阈值略有提高, 为 3.16 W, 这说明 H4 膜作为激光器的高反射膜得到的器件的输出特性略好于氧化钛膜的器件, 结合前面的实验分析可知, H4 膜受氧气压力影响小, 比氧化钛膜的镀膜工艺稳定, 所以可能 H4 膜比氧化钛膜的均匀性好, 吸收较小, 致使对应的激光器 COD 阈值略有提高, 针对这一问题以后将会进行深入研究。

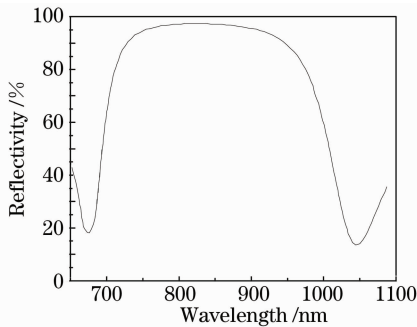


图 3 实测高反射膜的反射率曲线

Fig. 3 Real measure reflectivity curve of HR films

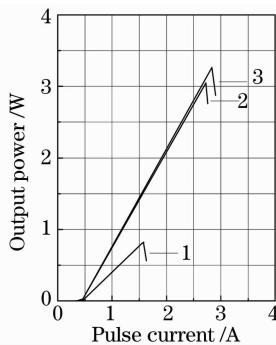


图 4 激光器 $P-I$ 曲线 ($f=50\text{ Hz}$, $t=150\text{ }\mu\text{s}$, 室温)

Fig. 4 $P-I$ curves of lasers ($f=50\text{ Hz}$, $t=150\text{ }\mu\text{s}$, room temperature)

表 2 不同腔面膜的激光器对照表

Table 2 Three kinds of lasers comparison with different cavity coatings

Laser number	Avity coating	
	HR	AR
1	without films	without films
2	$0.2\text{a-Si:H-5}(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)$	SiO_2
3	$0.2\text{a-Si:H-5}(\text{SiO}_2/\text{H4})$	SiO_2

4 结 论

利用 H4 材料的折射率 ($n_{808\text{ nm}} = 2.02 \sim 2.16$) 高、吸收率低 (吸收系数 $a_{400\text{ nm}} = 2 \times 10^{-4}/\text{cm}$)

以及透明区较宽 (为 $360 \sim 7000\text{ nm}$) 等优点制备了 808 nm 半导体激光器高反射膜, 其膜系结构为: $\text{AlGaAs}|0.2\text{a-Si:H-5}(\text{SiO}_2/\text{H4})|\text{Air}$, 镀膜后测得反射率为 96.8%。采用离子辅助电子束蒸发的方法有利于提高膜的均匀性。在实验中, 研究了基底温度和氧气压力对膜的光学性能的影响, 同时和氧化钛膜进行了比较, 结果发现, H4 薄膜受氧气压力影响很小, 工艺重复性好。将优化的工艺参数用于 808 nm 激光器腔面高反射膜的镀制, 并与采用氧化钛作为高反射膜镀制的激光器进行了比较, 结果 H4 膜作为激光器的高反射膜得到的器件的输出特性略好于氧化钛膜的器件。因此, 采用 H4 作为半导体激光器高反膜是一种完全可行的新方法。

参 考 文 献

- 1 Chunling Liu, Yanping Yao, Chunwu Wang *et al.*. Study on hydrogen sulfide plasma passivation of 790-nm LD cavity surface [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2008, **6**(3): 183~185
- 2 Wu Genzhu, Qi Ming, Xu Anhuai *et al.*. Study on structure of high reflecting coatings for semiconductor laser rear facet [J]. *Journal of Functional and Devices*, 2003, **9**(3): 343~348
吴根柱, 齐 鸣, 叙安怀等. 半导体激光器后腔面高反射涂层的研究 [J]. *功能材料与器件学报*, 2003, **9**(3): 343~348
- 3 Zhang Shengwu, Huang Feng, Li Ming *et al.*. Process control of high reflectance mirrors preparation in transition region by reactive magnetron sputtering [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(1): 198~204
张盛武, 黄 烽, 李 明等. 在反应磁控溅射过渡区制备高反射膜的工艺控制 [J]. *中国激光*, 2009, **36**(1): 198~204
- 4 Shu Xiongwen, Xu Chen, Xu Zuntu *et al.*. Facet coatings for 808 nm high power semiconductor laser diode [J]. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2005, **26**(3): 571~575
舒雄文, 徐 晨, 徐遵图等. 808 nm 大功率半导体激光器腔面光学膜工艺 [J]. *半导体学报*, 2005, **26**(3): 571~575
- 5 Zhang Yun, Shen Yue, Gu Feng *et al.*. Influence of ions doping on the optical properties of mesoporous TiO_2 thin films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(6): 1841~1845
张 贇, 沈 悦, 顾 峰等. 掺杂离子对介孔 TiO_2 薄膜光学性能的影响 [J]. *光学学报*, 2010, **30**(6): 1841~1845
- 6 Xiao Xiudi, Dong Guoping, Deng Songwen *et al.*. Effects of heat treatment on TiO_2 sculptured thin films birefringence prepared by electron beam deposition [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(8): 2166~2170
肖秀娣, 董国平, 邓沁文等. 热处理对电子束蒸发 TiO_2 雕塑薄膜双折射性能的影响 [J]. *中国激光*, 2009, **36**(8): 2166~2170
- 7 D. A. Crandles, T. Timusk, J. D. Garrett *et al.*. Mott insulator to correlated metal: optical study of $\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ [J]. *Phys. Rev. B*, 1994, **49**(23): 16207~16213
- 8 S. Havelia, K. R. Balasubramanian, S. Spurgeon *et al.*. Growth of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and LaTiO_3 thin film using pulsed laser deposition [J]. *J. Cryst. Growth*, 2008, **310**(7-9): 1985~1990
- 9 A. A. Mozhegorov, A. E. Nikiforov, A. V. Larin *et al.*. Structure and the electronic and magnetic properties of LaTiO_3 [J]. *Phys. Solid State*, 2008, **50**(9): 1795~1798
- 10 Substance H4 granules about 1~4 mm PatinaRR[EB/OL]. http://www.merck-chemicals.com/china/substance-h4-granules/MDA-CHEM-108332/p_uuid
- 11 Liu Chunling, Yao Yanping, Wang Chunwu *et al.*. Process

- investigation of a-Si:H thin films prepared by direct current magnetron sputtering and application on diode laser cavity coatings[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(3): 436~439
- 刘春玲, 么艳平, 王春武等. 直流磁控溅射制备 a-Si:H 膜工艺及其在激光器腔面膜上的应用[J]. *中国激光*, 2008, **35**(3): 436~439
- 12 Y. Y. Ke, M. H. Ya, Y. F. Chen *et al.*. Photoluminescence study of hydrogen passivation in InAs_{1-x}N_x/InGaAs single-quantum well on InP[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(19): 3539~3542
- 13 Jia Kehui, Xu Ying, Gao Jinsong *et al.*. Plasma ion assisted deposition for optical coating [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2002, **23**(6): 623~625
- 贾克辉, 徐颖, 高劲松等. 离子辅助镀膜技术[J]. *发光学报*, 2002, **23**(6): 623~625
- 14 Zhang Maoping, Chen Junfang, Meng Gaoqing *et al.*. Preparation of TiN thin films by plasma assisted electron beam evaporation and the diagnosis of plasma parameters[J]. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, 2006, (3): 59~64
- 张茂平, 陈俊芳, 蒙高庆等. 离子源辅助法制备 TiN 及等离子体特性研究[J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2006, (3): 59~64