

# 高亮度大功率宽条形半导体激光器 腔面氮氢钝化研究

乔忠良 张晶 芦鹏 李辉 李特 李林 高欣  
曲轶 刘国军 薄报学

(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)

**摘要** 提升宽条形半导体激光器腔面抗光学灾变(COD)能力,改善宽条形半导体激光器的输出工作特性,一直是高亮度大功率宽条形半导体激光器器件工艺研究的核心。基于氮氢混合气体的等离子体反应钝化原理,通过 AlN 高效导热薄膜作为腔面钝化保护层,实现器件最大输出功率提高达 66.7%;连续电流工作时,3.5 W 功率输出的情况下,其千小时退化率小于 0.73%。

**关键词** 光电子学;高亮度大功率半导体激光器;等离子体;腔面钝化;AlN

**中图分类号** O471.5 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP50.122502

## Research of High Brightness and High Power Broad Area Semiconductor Lasers with Nitrogen-Hydrogen Passivation

Qiao Zhongliang Zhang Jing Lu Peng Li Hui Li Te Li Lin  
Gao Xin Qu Yi Liu Guojun Bo Baoxue

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

**Abstract** It is the most important core for high brightness high power semiconductor lasers to improve the resistance to catastrophic optical damage (COD) and output operation characteristic of broad area laser diodes (LDs). According to the sputter-reaction theory of passivation with nitrogen-hydrogen plasma, and using high thermal heat-conduction Al<sub>x</sub>N<sub>y</sub> film to protect the passivated cavity, peak output power has increased by 66.7% for the new device. The aging speed of the LDs is less than 0.73% per 1000 h when they are working under continuum current operation with the output power of 3.5 W.

**Key words** optoelectronics; high brightness high power semiconductor laser; plasma; cavity passivation; AlN

**OCIS codes** 250.5960; 140.3330; 140.5960; 160.3380

## 1 引言

半导体激光器追求的重要器件指标。半导体激光器关键性技术指标,包括光学灾变(COD)时的阈值、寿命等,完全受制于腔面处的表面态和材料抗氧化的能力。为了大幅改善器件输出功率水平和寿命,研究者使用各种方法对腔面进行处理,这些方法包括硫钝化法<sup>[1-2]</sup>、氢等离子体钝化法<sup>[3]</sup>、氮等离子体钝化法<sup>[4-8]</sup>等。然而,这些方法各有利弊:硫钝化法是在溶液中进行,对溶液洁净度及实验操作有苛刻的要求,很容易形成二次腔面污染,工艺稳定性差,难于大规模生产;氢等离子体钝化法容易使氢原子或离子与砷原子结合,导致以砷化镓为衬底的器件腔面形成富镓或富铝层,这种金属原子的富集一方面会导致腔面处光吸收增大,另一方面会导致腔面处受氧化而使 COD 的几率大幅增加;氮钝化中由于氮原子或等离子体与砷化镓中原子在低功率磁控溅射过程中较难结合,而功率过大又会导致腔面受损,破坏解理面,因此使得钝化效果并不明显。

**收稿日期**: 2013-08-10; **收到修改稿日期**: 2013-09-05; **网络出版日期**: 2013-11-08

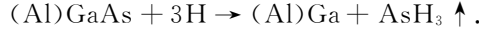
**基金项目**: 国家自然科学基金(61308051,61176048,61177019,61107054)、吉林省科技厅项目(20111810)

**作者简介**: 乔忠良(1980—),男,博士,助理研究员,主要从事光电子方面的研究。E-mail: qzhl2007@hotmail.com

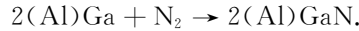
综合以上考虑,我们提出折中方法,在腔面钝化中采用氮氢混合气体进行磁控等离子体钝化,这样既降低了反应溅射功率,阻止了原子对腔面的破坏性轰击,同时在腔面处不会形成金属富集区,有利于氮等离子体在腔面位置形成氮化物保护层,再通过与氮化物晶格匹配的腔面高效导热的氮化铝保护层,使得器件输出特性大幅提升。

## 2 实验原理

在反应磁控溅射中,当反应室内通入氩气、氢气的混合气体时,在等离子体的作用下,(Al)GaAs 基底材料的衬底片或外延片会发生如下反应:



首先,氢离子同 GaAs 发生离子交换生成单质(Al)Ga,然后 H 和 As 生成 AsH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub> 为气体,而残留下来的(Al)Ga,在反应室内通入氩气、氮气的混和气体后开始反应溅射,会发生如下反应:



(Al)GaN 是宽带隙材料,有着诸多优点:带隙宽,对(Al)GaAs 基材料的激射光呈全透过特性;热导率较高,是(Al)GaAs 材料的三倍;热膨胀系数与(Al)GaAs 的能实现良好匹配;击穿电场高,是(Al)GaAs 的 20 倍;能有效地屏蔽光学声子散射、电离杂质散射等因素。这些优点决定了其作为(Al)GaAs 基材料激光器器件腔面膜钝化层的优势<sup>[9-11]</sup>。

此外,在对以本征 GaAs 为基底材料进行常温磁控溅射成膜前,使用 H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、Ar 混合气体对其表面进行等离子体清洗,清洗之后对该实验样品进行能谱(EDS)成分分析,Ga 元素占原子数 50.9%,As 元素占原子数 41.3%,N 元素占原子数 7.8%。镓元素含量超过了砷元素含量,镓与砷、氮总量近似相当。由此可以看出可能存在 GaN 成分。

基于以上理论和实际实验的结果,本文考虑使用国产磁控溅射台,通过一定比例的 H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、Ar 混合气体对(Al)GaAs 基半导体激光器腔面进行等离子体清洗,以实现(Al)GaAs 基半导体激光器前、后腔面钝化,提高(Al)GaAs 基半导体激光器 COD 水平及器件工作寿命。

实验中使用 n-GaAs(110)面衬底片进行表面钝化研究实验,并通过荧光光谱仪(PL)测试样品的钝化效果。选取不同实验条件(N<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub> 的流量比、温度、射频功率、钝化时间),对比分析钝化前后样品的 PL 谱,进而优化钝化条件。最后将优化的条件应用于大功率半导体激光器的器件工艺中进行对比分析。

## 3 实验过程

实验过程如下:衬底片的解理→丙酮清洗→乙醇清洗→氮气吹干→烘干→PL 测试→钝化(等离子清洗)→PL 测试→对比分析。

同一衬底片上解理出若干实验样品。而往往同一衬底片上不同样品 PL 谱是不同的。因为(Al)GaAs 表面组分不稳定,在空气中会发生如下反应:



暴露在空气中的 GaAs 会迅速出现化学计量比的变化,导致 As 原子富集。As 原子易蒸发,因此 As 的出现被认为是腔面表面缺陷和表面状态密度高的主要原因,它能通过吸收激光器腔面的光辐射而产生热,最终导致腔面光学灾变。GaAs 在空气中被氧化的速度很快,几分钟就会产生 1.0~2.5 nm 的氧化层。对于含有活泼元素 Al 的 Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As,氧化速率比 GaAs 更快。

为了便于比较,选择暴露在空气中超过 30 天的 n-GaAs(110)衬底片作为实验样品。此时的 PL 谱很弱,如图 1 所示。

本文选取氮氢钝化实验条件是在 AlN 薄膜制备的基础上提出的。主要考虑的是:在制备 AlN 薄膜前,使用氮等离子体清洗镓砷表面,清洗后的表面未对成膜表面造成影响;同时 AlN 薄膜会抑制过多缺陷产生。下面将根据反应磁控溅射制备氮化铝的已有条件<sup>[12-13]</sup>,只改变 H<sub>2</sub> 的流量参与腔面钝化。

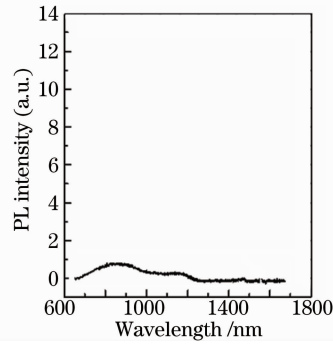


图1 在空气中存放大于30天的n-GaAs(110)衬底片PL谱

Fig. 1 Photoluminescence of n-GaAs(110) substrate in the air more than 30 days

#### 4 钝化实验与结果分析

实验选择固定Ar、N<sub>2</sub>流量分别为28、10 sccm (1 sccm即在20℃,1个标准大气压的标准状况下1 mL/min),改变H<sub>2</sub>流量分别为1、5、10、15、20、25 sccm,溅射功率75 W,基片台温度150℃。

图2是固定溅射功率为75 W、基片台温度150℃、H<sub>2</sub>流量为10 sccm时测得的PL谱强度随溅射时间的变化曲线。随着溅射时间的变化,PL谱线强度增强,当溅射达到20 min时,PL谱线强度不再明显增加。这是由于样品表面已经被钝化了一定厚度,再继续钝化已经不能够大幅发生离子反应的结果。

图3是固定基片台温度150℃、H<sub>2</sub>流量为10 sccm时PL谱强度随溅射功率的变化,在75 W的磁控溅射功率处达到PL谱最大强度,75 W前后均出现PL谱强度的明显降低,这种现象的原因是功率高低直接影响氢、氮、氩等离子体的浓度及强度。溅射功率大时等离子体浓度高、碰撞能量大(强度高),对样品表面形成损伤,造成PL谱强度降低;溅射功率小时,磁控反应溅射不充分,钝化效果不明显。

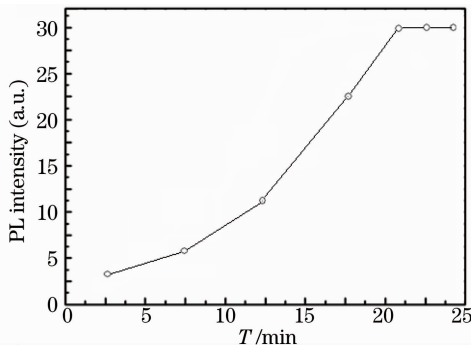


图2 PL谱强度随钝化时间的变化曲线(溅射功率为75 W,基片台温度150℃,H<sub>2</sub>流量为10 sccm)

Fig. 2 Relationship between PL intensity and passivation time (sputtering power is 75 W, holder temperature is 150℃, H<sub>2</sub> flow is 10 sccm)

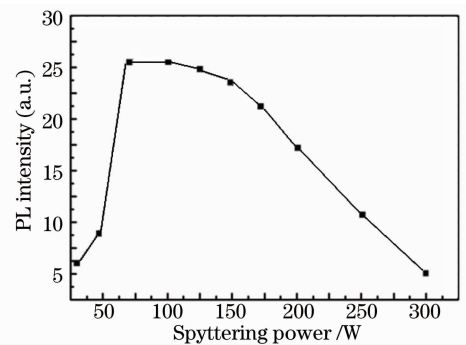


图3 PL谱强度随溅射功率的变化(基片台温度150℃,H<sub>2</sub>流量为10 sccm)

Fig. 3 Relationship between PL intensity with sputtering power (holder temperature is 150℃, H<sub>2</sub> flow is 10 sccm)

图4是在溅射功率75 W、时间20 min、基片台温度150℃时测得的PL谱强度随H<sub>2</sub>流量的变化曲线。H<sub>2</sub>流量在15 sccm时PL谱强度值最大,当继续增加流量时,PL谱强度随之降低。这是由于15 sccm流量条件下H<sub>2</sub>离化率达到饱和,再增加流量无法使H<sub>2</sub>离化率继续增加。

综合以上实验条件,得到优化后的氮氢钝化条件是溅射功率75 W,钝化时间20 min,H<sub>2</sub>流量15 sccm,基片台温度150℃。溅射过程中基片台加温是为了使实验片中As或H<sub>3</sub>As更易逸出,减少As残留。在最优钝化条件下,样品PL谱出现显著增强。通过大量的实验及数据对比分析可知:大的氮氢流量会导致离化困难(N<sub>2</sub>应小于15 sccm,H<sub>2</sub>流量应小于25 sccm);钝化温度不能太低(应大于100℃,小于200℃),温度太高会导致镀膜面膜层冷却时产生内应力,影响薄膜牢固度,反之则影响成膜质量;溅射功率太低影响离化率,

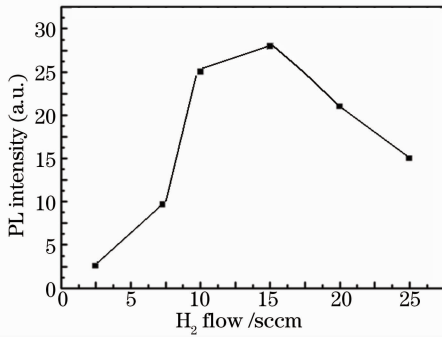


图4 PL谱强度随H<sub>2</sub>流量的变化曲线(溅射功率75 W,钝化时间20 min,基片台温度150 ℃)

Fig. 4 Relationship between PL intensity and H<sub>2</sub> flow (sputtering power is 75 W, passivation time is 20 min, holder temperature is 150 ℃)

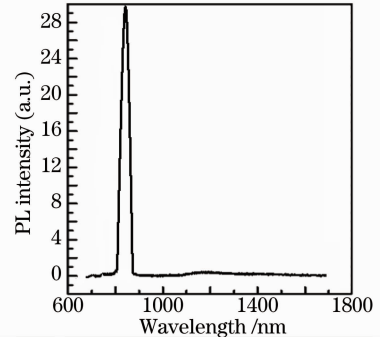


图5 优化条件后得到的GaAs PL谱(溅射功率75 W,钝化时间20 min,H<sub>2</sub>流量12.5 sccm,基片台温度150 ℃)

Fig. 5 Optimized GaAs PL spectrum (sputtering power is 75 W, passivation time is 20 min, H<sub>2</sub> flow is 12.5 sccm, holder temperature is 150 ℃)

氮、氢等离子体少,钝化效果不明显,而功率太大则氮等离子体能量过高,会对器件腔面表面产生损伤,影响器件性能。

考虑以上因素,要实现良好的腔面钝化效果,必须注意以下事项:首先,氮离子的能量大小要适度,其能量强弱会对器件腔面产生直接影响(磁控溅射功率过大会对腔表面引入损伤和缺陷)。钝化过程可以分为两种情况:1)先利用氢气、氮气混合气体进行离化,氢离子与腔面氧化物中的氧及砷化物中的砷进行置换反应,之后利用氮气、氮气混合气体进行离化,使氮离子与腔面被置换出来的单质或化合物反应,生成宽带隙的氮化物层,完成钝化;2)使用氮、氮、氢混合气体离化,该方式的离化好处是离化得到的离子能量及密度分布较均匀,置换反应与置换出来的物质氮化过程几乎同时发生,反应能够进行得较充分,使得钝化层分布更加均匀,提高了钝化效果。而逐步钝化容易导致置换出来的物质局部富集,使得钝化界面分布不均,从而使局部腔面吸收增加,钝化效果变差。

其次,钝化生成的物质一般是GaN、AlN等氮化物,其分布与腔面材料的材料密度及掺杂分布直接相关。对于AlGaAs/GaAs外延片结构,因钝化生成的GaN、AlN等氮化物之间具有良好的晶格匹配关系,故该钝化方法与AlN腔面膜工艺结合,能够获得很好的钝化效果。

## 5 氮氢钝化、腔面膜在激光器上的应用

综合考虑以上腔面膜的制备及钝化工艺的相关条件,为了降低Si膜吸收及解决钝化工艺与镀膜工艺的温度匹配问题,在实验中激光器腔面钝化和腔面膜工艺中,统一基底温度为150 ℃,得到高反射率(HR)膜。

对于808 nm波长的半导体激光器芯片的后腔面镀三对Si/SiO<sub>2</sub>高反膜,实现后腔面反射率达96%;使用单层λ/4(λ为工作波长)AlN(保护钝化层,并作为钝化过渡层)、λ/4 SiO<sub>2</sub>做增透膜,实现前腔面透射率高达94%。实验中808 nm波长的宽条形半导体激光器芯片,尺寸是1000 μm×500 μm×100 μm,注入区宽度是100 μm。实验中采用的金属有机气相外延法生长的808 nm激光器外延片,在掺杂浓度为2×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>的n型GaAs衬底上生长的外延层依次为:掺杂浓度为2×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>的n型GaAs 300 nm的过渡层,掺杂浓度为5×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>的1500 nm n型下限制层Al<sub>0.6</sub>Ga<sub>0.4</sub>As,掺杂为3×10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>的300 nm n型下波导层Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As,本征Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>As量子阱层,掺杂浓度为3×10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>的300 nm p型上波导层Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As,掺杂为5×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>的1500 nm p型上限制层Al<sub>0.6</sub>Ga<sub>0.4</sub>As,掺杂为2×10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>的300 nm p型GaAs欧姆接触层。

为了研究钝化后加镀腔面膜对激光器输出特性的改善情况,设计了五组实验,对应编号分别为1~5。具体实验条件如表1所示。

表1 不同腔面工艺处理后的激光器对照表

Table 1 Comparison of LDs using different cavity surface processing methods

No.	High reflection film	Antireflection film
1	3 pairs Si/SiO <sub>2</sub>	No
2	3 pairs Si/SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
3	Nitrogen and hydrogen passivation+AlN+3 pairs Si/SiO <sub>2</sub>	Nitrogen and hydrogen passivation+AlN+SiO <sub>2</sub>
4	Nitrogen passivation+AlN+3 pairs Si/SiO <sub>2</sub>	Nitrogen passivation+AlN+SiO <sub>2</sub>
5	Hydrogen passivation+AlN+3 pairs Si/SiO <sub>2</sub>	Hydrogen passivation+AlN+SiO <sub>2</sub>

表2 实验测试结果(室温,连续电流)

Table 2 Measurement results(room temperature, continuous current)

No.	1	2	3	4	5
COD threshold /W	1.3	2.7	4.5	3.6	3.1
Threshold current /A	0.32	0.31	0.31	0.31	0.35
Front cavity surface $T/\%$	32	94	~94	~94	~94
Back cavity surface $R/\%$	32	96	~96	~96	~96

根据表1制备的5组(每组20只管芯)激光器在连续电流下测得的平均结果如表2所示。实验结果说明,使用氮氢钝化与三对Si/SiO<sub>2</sub>作为激光器的高反射膜和氮氢钝化与单层AlN+SiO<sub>2</sub>作为增透膜可以得到较理想的激光输出特性。使用氮氢钝化相比氮钝化、氢钝化方法得到了更大的COD阈值,说明该方法更加有效,比另外两种方法更能减少腔面氧化和非辐射复合热产生,降低了COD灾变几率,使器件工作特性有了明显的改进。连续电流工作时,实现器件最大输出功率提高66.7%;3.5W功率输出的情况下,其千小时退化率小于0.73%。

## 6 结 论

通过氮氢混合气体的等离子体反应钝化并将AlN高效散热薄膜作为腔面钝化保护层,实现器件最大输出功率提高66.7%;连续电流工作时,3.5W功率输出的情况下,其千小时退化率小于0.73%。该方法明显改善宽条形半导体激光器输出特性,对于大幅提升GaAs基的半导体激光器的输出特性具有重要意义。

## 参 考 文 献

- 1 Chunling Liu, Yanping Yao, Chunwu Wang, *et al.*. Study on hydrogen sulfide plasma passivation of 790-nm laser diode cavity surface[J]. *Chin Opt Lett*, 2008, 6(3): 183-185.
- 2 G Beister, J Maeger, D Gutsche, *et al.*. Simple method for examining sulphur passivation of facets in InGaAs-AlGaAs (0.98  $\mu\text{m}$ ) laser diodes[J]. *Appl Phys Lett*, 1996, 68(18): 2467-2468.
- 3 Chunling Liu, Chunwu Wang, Yanping Yao, *et al.*. Process investigation of a-Si:H thin films prepared by DC magnetron sputtering[C]. *SPIE*, 2007, 6825. 682514.
- 4 M Losurdo, P Capezzuto, G Bruno. Study of the mechanisms of GaN film growth on GaAs surfaces by thermal and plasma nitridation[J]. *J Vac Sci Technol B*, 1998, 16(5): 2665-2671.
- 5 Yang C M, Uehara K, Kim S K, *et al.*. Highly c-axis-oriented AlN film using MOCVD for 5GHz band FBAR filter[C]. *Proceedings of the IEEE Ultrasonics Symposium*, 2003. 170-173.
- 6 Zhang Wei, Soomeno Yoshihiro, Sasaki Makoto, *et al.*. Low-temperature epitaxial growth of AlN films on sapphire by electron cyclotron resonance plasma-assisted chemical vapour deposition[J]. *J Crystal Growth*, 1993, 130(1-2): 308-312.
- 7 Jacquot A, Lenoir B, Dattscher A, *et al.*. Optical and thermal characterization of AlN thin films deposited by pulsed laser deposition[J]. *Appl Surf Sci*, 2002, 186(1-4): 507-512.
- 8 Gurumurugan K, Chen Hong, Harp G R, *et al.*. Growth and characterization of amorphous AlN thin films by reactive magnetron sputtering at low temperature[C]. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1999, 535: 213-218.
- 9 Kaneko S, Tanaka M, Masu K, *et al.*. Epitaxial growth of AlN film by low-pressure MOCVD in gas-beam-flow reactor [J]. *J Cryst Growth*, 1991, 115(1-4): 643-647.
- 10 Kaya Kiyoshi, Kanno Yasuhito, Takaimshi Hireshi, *et al.*. Synthesis of AlN thin films on sapphire substrates by chemical vapor deposition of AlCl<sub>3</sub> · NH<sub>3</sub> system and surface acoustic wave properties[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1996, 35(5A): 2782-2787.
- 11 A Werbowy, A Olszyna, K Zdunek, *et al.*. Peculiarities of thin film deposition by means of reactive impulse plasma assisted

- chemical vapour deposition(RIPACVD) method[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 459(1-2): 160–164.
- 12 Qiao Zhongliang, Bo Baoxue, Gao Xin, *et al.*. High power conductor lasers of new window on insulation film of  $Al_xN_y$ [J]. *Chinese J Lasers*, 2009, 36(9): 2277–2281.  
乔忠良, 薄报学, 高欣, 等. 基于  $Al_xN_y$  绝缘介质膜的新型窗口大功率半导体激光器[J]. *中国激光*, 2009, 36(9): 2277–2281.
- 13 Qiao Zhongliang, Bo Baoxue, Gao Xin, *et al.*. High brightness high power broad area semiconductor lasers with no-absorption mode filter[J]. *Chinese J Lasers*, 2011, 38(4): 0402003.  
乔忠良, 薄报学, 高欣, 等. 无吸收模式滤波器结构高亮度大功率宽条形半导体激光器[J]. *中国激光*, 2011, 38(4): 0402003.