

# ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ВЫХОДНЫХ ЗЕРКАЛ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ЛАЗЕРОВ НА ОСНОВЕ AlGaAs/GaAs-ГЕТЕРОСТРУКТУР

© 2011 г. А. А. Козырев, аспирант; Г. Т. Микаелян, доктор физ.-мат. наук

НПП “Инжект”, Саратов

E-mail: equilibriummm@yandex.ru

Проведено исследование оптических свойств тонких пленок селенида цинка, оксида алюминия и нитрида кремния, полученных электронно-лучевым испарением с использованием ионного ассистирования. Показано, что полученные пленки селенида цинка имеют высокую шероховатость и слабые защитные свойства. С помощью реактивного напыления получены пленки нитрида кремния, повышающие предельную мощность лазеров в 2,5 раза. На примере нитрида кремния показана возможность управления оптическими характеристиками пленок путем изменения параметров процесса напыления. Показано, что пленки оксида алюминия, полученные с помощью ионного ассистирования, повышают предельную мощность лазерных диодов в 2 раза по сравнению с аналогичными пленками, полученными без ионного ассистирования.

**Ключевые слова:** селенид цинка, оксид алюминия, нитрид кремния, ионное ассистирование.

Коды OCIS: 140.3380, 310.1860, 140.5960.

Поступила в редакцию 03.11.2010.

## Введение

Важной проблемой, сдерживающей развитие лазерной техники на основе GaAs и других соединений  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ , является образование слоя естественного окисла на гранях резонатора лазерного диода, приводящего к высокой плотности поверхностных состояний. Для устранения нежелательного воздействия поверхности на свойства приборов в технологии активно развивается направление, называемое “пассивацией”, в рамках которого разрабатываются различные способы защиты поверхности, связанные с нанесением на нее различных покрытий [1–5]. В работах [2–5] для защиты выходного зеркала используются такие материалы, как ZnSe, Si,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Данные пленки можно наносить электронно-лучевым испарением (ЭЛИ) в вакууме. Однако при таком способе нанесения возникает ряд проблем. Оксиды и халькогениды при испарении диссоциируют, в результате чего более летучие компоненты покидают объем вакуумной камеры и на подложке осаждается пленка с отклонениями в стехиометрии. Этих проблем удается избежать при использовании низкоэнергетиче-

ского источника ионов. В последнее время много работ посвящено проблеме ионной бомбардировки растущей пленки [6–7]. Ионное ассистирование позволяет контролировать такие свойства пленок, как показатель преломления, поглощение, рассеяние, плотность, структура и т. д. Основным преимуществом этого метода является возможность получения наноразмерных пленок, близких по своим свойствам к материалу, из которого они состоят. Отклонение оптических свойств пленки от соответствующего ей материала возникает из-за структуры пленки. Пленки, осажденные обычным ЭЛИ, имеют столбчатую структуру [8] и меньший показатель преломления вследствие низкой плотности упаковки атомов, возникающей из-за низкой энергии атомов, подлетающих к подложке. Было обнаружено, что бомбардировка ионами во время осаждения значительно уменьшает столбчатую структуру пленки. Это происходит из-за передачи энергии ионов адсорбированным атомам, что увеличивает их подвижность, а также их химическую активность в случае реактивного ионно-лучевого осаждения [9]. В связи с этим в данной работе было проведено исследование оптических

и структурных характеристик пленок нитрида кремния, селенида цинка и оксида алюминия, а также проведен анализ возможности их использования для защиты выходного зеркала лазерных диодов.

## Экспериментальное оборудование и измерения

### Вакуумная установка

Для осаждения пленок использовалась промышленная вакуумная установка, оборудованная электронно-лучевым испарителем с ускоряющим напряжением 5–10 кВ и источником ионного асистирования с энергией ионов 30–150 эВ, расходимостью пучка 60° и встроенным компенсатором, нейтрализующим пучок ионов. Для получения высокого вакуума ( $1 \times 10^{-4}$  Па) и формирования газовой среды установка укомплектована турбомолекулярным насосом и криопанелью. Эти насосы обеспечивают высоковакуумную откачку рабочей камеры и эффективную очистку рабочей газовой среды от паров воды. Для получения однородного по толщине покрытия подложки размещались на карусели с планетарной системой вращения.

### Атомно-силовая микроскопия (ACM)

ACM-изображения были получены при комнатной температуре с помощью микроскопа NTEGRAL SPECTRA (NT-MDT, Россия) в полуkontakteчном режиме (для исследований использовались кантileверы с алмазоподобным покрытием с резонансной частотой 190–325 кГц и жесткостью 5,5–22,5 Н/м). Изображения поверхности пленок были обработаны программным средством визуализации и анализа Gwyddion 2.15 для того, чтобы количественно определить среднюю шероховатость поверхности  $R_a$ .

### Измерение спектров пропускания

Спектральные характеристики защитных пленок регистрировались с помощью встроенной в вакуумную напылительную установку спектрофотометра Invisio\_S. Данные со спектрофотометра обрабатывались с использованием программного обеспечения SphS 2.0. Спектры пропускания снимались непосредственно во время осаждения пленок в диапазоне длин волн 382–1100 нм.

## Измерение порога оптической катастрофы лазерных диодов

Для измерения мощности, при которой происходит оптическая катастрофическая деградация зеркал, кристаллы монтировались на контактную пластину. Полученный лазерный диод накачивался током, и снималась зависимость мощности излучения лазера от тока накачки. Лазеры работали в импульсном режиме с частотой 1 кГц и длительностью импульса  $\tau = 150$  нс. Излучаемая мощность  $P$  рассчитывалась по формуле:

$$P = \frac{I_\Phi}{Sf\tau},$$

где  $\tau$  – длительность импульса,  $f$  – частота тока,  $S$  – чувствительность фотоприемника,  $I_\Phi$  – значение фототока.

## Результаты и их обсуждение

Для оценки качества поверхности покрытий с помощью ACM были сняты рельефы пленок, нанесенных на подложки GaAs. В качестве подложек для формирования покрытий использовали химически очищенные пластины арсенида галлия *p*-типа легированного цинком с ориентацией [100]. Обработка подложек проводилась в перекисно-аммиачном растворе при температуре 75–80 °С. ACM-изображение чистой подложки представлено на рис. 1а. Шероховатость поверхности составила 0,26 нм. Как видно из рис. 1а, поверхность пластины представляет собой плоскость без каких-либо дефектов и включений.

Для получения пленок оксида алюминия камера откачивалась до давления  $1 \times 10^{-4}$  Па, после чего проводилось напыление оксида алюминия в газовой среде кислорода с энергией ионов 70 эВ при давлении в камере  $2 \times 10^{-2}$  Па. Полученные пленки оксида алюминия (рис. 1б) имеют низкие значения шероховатости (0,6 нм). Видно, что пленка состоит из мелких образований с редкими включениями крупных образований и проколов. Среднее значение шероховатости примерно в два раза выше, чем для естественного скола, что говорит о высокой оптической однородности пленки и минимальном рассеянии излучения в ее объеме.

Пленки нитрида кремния были получены реактивным испарением чистого кремния в среде азота с энергиями ионов 150 эВ при давлении в камере  $1 \times 10^{-2}$  Па. ACM-изображение

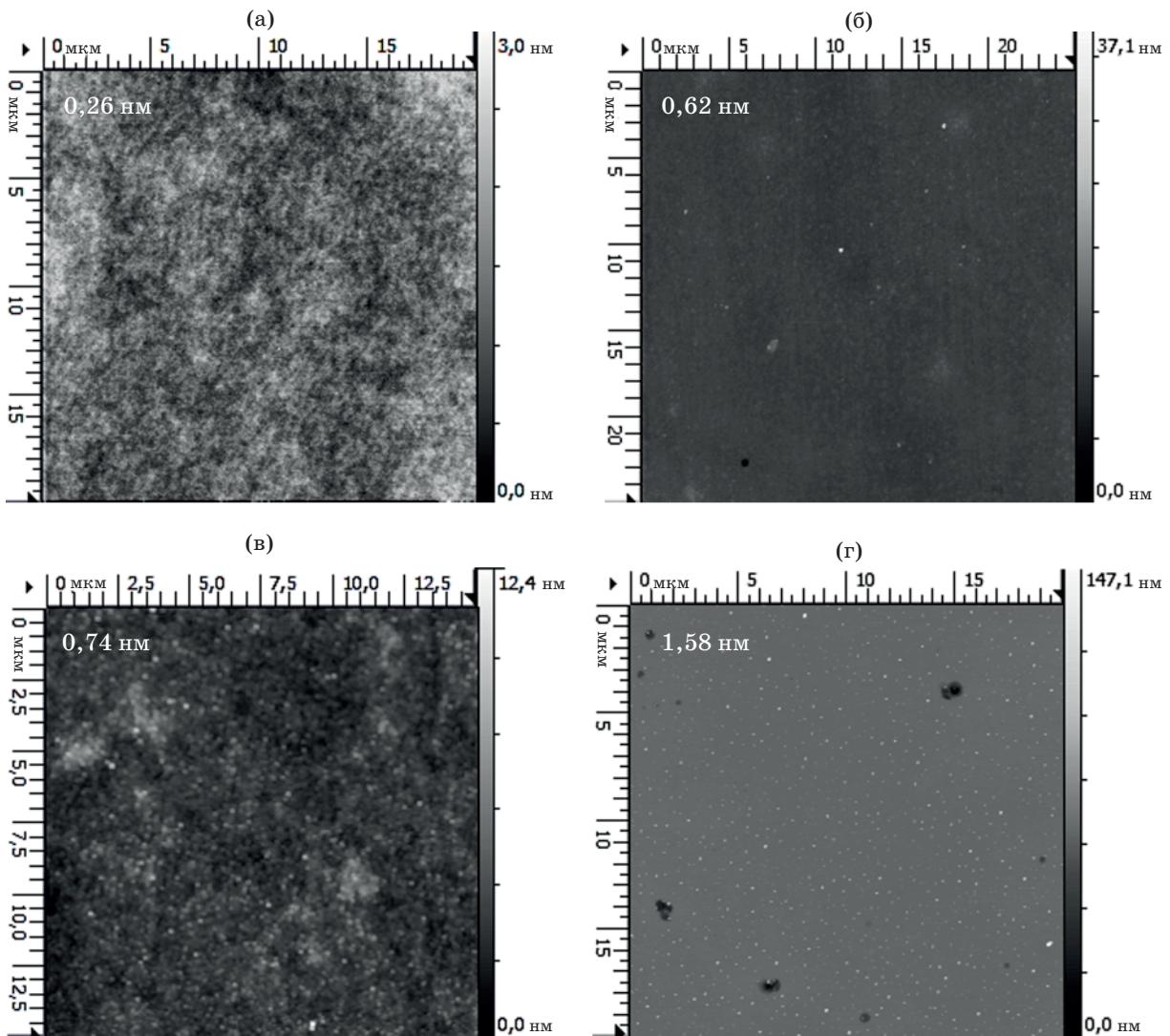


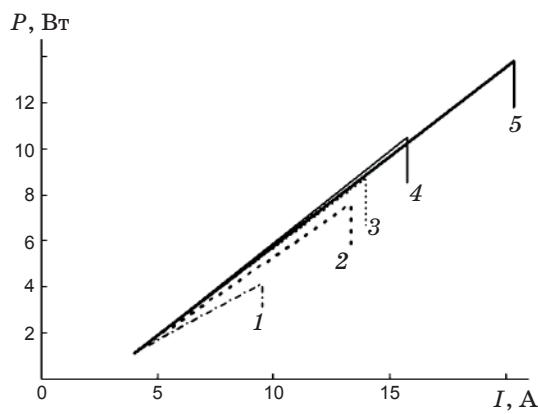
Рис. 1. ACM-изображения пластины GaAs,  $R_a = 0,26$  нм (а), пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $R_a = 0,62$  нм (б), пленки  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $R_a = 0,74$  нм (в), пленки ZnSe,  $R_a = 1,58$  нм (г).

подложки приведено на рис. 1в. Видно, что поверхность нитрида кремния состоит из плотноупакованных образований, в результате чего на поверхности полностью отсутствуют крупные включения и проколы. Шероховатость поверхности составила 0,74 нм.

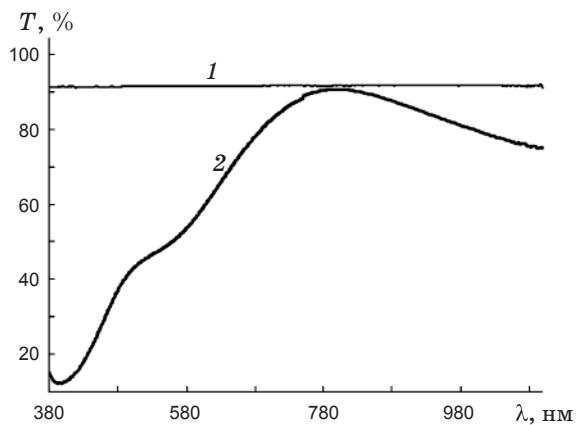
В ряде работ [2, 10] пленки селенида цинка получались путем ЭЛИ. В нашей работе испарение селенида цинка проходило при низких токах электронного луча (15–20 мА) и низком ускоряющем напряжении (5 кВ). Скорость осаждения материала при таком режиме составляла 0,4 нм/с. В работе [10] в качестве газовой рабочей среды авторы использовали газ Хе с энергиями ионов от 200 эВ и давлении в камере  $7 \times 10^{-3}$  Па. Полученные пленки селенида цинка имели шероховатость 3 нм.

В нашем случае в качестве инертного газа для создания рабочей газовой среды использовался азот с энергиями ионов 150 эВ и давлении в камере  $1 \times 10^{-2}$  Па. Видно (рис. 1г), что полученные пленки селенида цинка, несмотря на использование ионного ассистирования, имеют высокую шероховатость (1,58 нм) и множество крупных образований и проколов, снижающих оптическую однородность пленки.

Данные покрытия были нанесены на выходные зеркала лазерных линеек. Толщина пленок контролировалась с помощью системы оптического контроля, а оптическая толщина каждого покрытия подбиралась так, чтобы коэффициент отражения от поверхности скола составлял 27%. После защиты передней грани на заднюю грань кристалла методом ЭЛИ было нанесено



**Рис. 2.** Ватт-амперные характеристики лазерных диодов. 1 – без покрытия, 2 – покрытые селенидом цинка, 3 – покрытые оксидом алюминия, полученным без ионного ассистирования, 4 – покрытые нитридом кремния, 5 – покрытые оксидом алюминия, полученным с помощью ионного ассистирования.



**Рис. 3.** Спектры пропускания пластинки из стекла К8 толщиной 8 мм с непокрытыми поверхностями (1) и пленки селенида цинка на стекле К8 толщиной  $\lambda/2$ , где  $\lambda = 800$  нм (2).

интерференционное зеркало, обеспечивающее 99% отражения света на длине волны излучения лазера. Полученные линейки были разделены скальванием на одиночные кристаллы. В данной работе использовались полупроводниковые кристаллы на основе AlGaAs/GaAs-гетероструктур размером  $300 \times 350 \times 100$  мкм. Из полученных кристаллов на контактной пластине были смонтированы 5 лазерных диодов и измерены значения пиковой мощности, соответствующие порогу оптической катастрофы. По усредненным значениям тока и мощности были построены ватт-амперные характеристики, представленные на рис. 2. Видно, что предельная мощность необработанных лазеров составила 4,11 Вт, в то время как предельная мощность лазеров с защитным покрытием

составила соответственно 7,58, 9,91 и 13,81 Вт для селенида цинка, нитрида кремния и оксида алюминия, напыленных с помощью ионного ассистирования.

Из таблицы и рис. 2 видно, что селенид цинка показывает слабый защитный эффект при покрытии им зеркальных граней кристаллов лазера. Это связано, во-первых, с несовершенной структурой пленки, на которой имеются проколы и множество неоднородностей, и ее высокой шероховатостью (1,58 нм). Как видно из рис. 3, пропускание на длине волны 800 нм через пленку селенида цинка толщиной  $\lambda/2$ , где  $\lambda = 800$  нм, равно 90,5%, а пропускание стекла К8, на которое была осаждена данная пленка, – 91,7%. То есть потери излучения на рассеяние и поглощение составляют для данной толщины пленки 1,2%, что недопустимо для мощных полупроводниковых лазеров. Для устранения нежелательного воздействия проколов на поверхность скола поверх тонкой пленки селенида цинка оптической толщиной  $\lambda/4$ , где  $\lambda = 270$  нм, была напылена пленка оксида алюминия так, чтобы полное отражение от поверхности составляло 27%. Как видно из таблицы, предельная мощность таких лазеров улучшилась и в 2,1 раза превысила предельную мощность незащищенных лазеров. Авторами статьи [2] были получены лазеры, покрытые селенидом цинка с мощностью 2,2 Вт в CW-режиме. Аналогичные лазеры без покрытия имели предельную мощность 1,4 Вт, т. е. относительное изменение составило 1,6, что сравнимо с результатами, полученными в нашей работе.

Значения отношений предельной мощности лазеров с защитным покрытием ( $P$ ) к предельной мощности лазеров без защитного покрытия ( $P_0$ ) для различных материалов

Материал	$P/P_0$
ZnSe	1,84
ZnSe + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,11
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2,55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub>	3,36

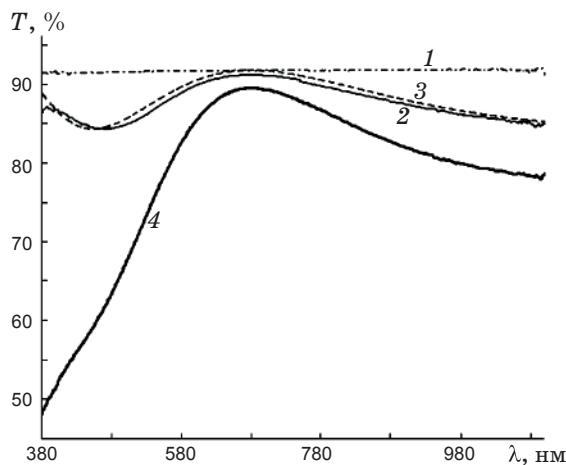


Рис. 4. Спектры пропускания пластиинки из стекла К8 толщиной 8 мм с непокрытыми поверхностями – 1, пленки стехиометричного нитрида кремния – 2, рассчитанная зависимость для пленки нитрида кремния – 3, пленки нестехиометричного нитрида кремния – 4. Для кривых 2, 3, 4 толщина пленки  $\lambda/2$ , где  $\lambda = 680$  нм.

Покрытия из нитрида кремния дают существенный защитный эффект, как это видно из таблицы и рис. 2. Это хорошо согласуется с данными, полученными с помощью АСМ, а именно низкой шероховатостью пленки (0,74 нм) и ее хорошей оптической однородностью. Кроме того, на рис. 4 приведены спектральные характеристики пленок нитрида кремния с оптической толщиной  $\lambda/2$ , где  $\lambda = 680$  нм. Теоретическая кривая для нитрида кремния рассчитывалась с помощью матричного метода [11]. Малое отклонение теоретической кривой на рис. 4 от кривой, полученной в работе, говорит о том, что стехиометрия пленки и ее плотность близки к значениям объемного нитрида кремния. Процесс реактивного электронно-лучевого испарения с ионным ассирированием позволяет контролировать стехиометрию получаемой пленки. Так, при увеличении скорости испарения кремния стехиометрия состава пленки изменялась и появилось поглощение в видимой области спектра. О поглощении свидетельствует тот факт, что пропускание пленки нестехиометричного нитрида кремния на длине волны 680 нм составило 89,5%, а пропускание стекла К8, на которое была осаждена данная пленка, – 91,7%, т. е. потери излучения на поглощении составляют для данной толщины 2,2% на длине волны 680 нм. Как можно заметить на рис. 4,

пропускание в экстремумах меньше, чем у стехиометричной пленки, что свидетельствует о более высоком показателе преломления пленки. Заметное отклонение от расчетной кривой в коротковолновой области спектра указывает на частичное поглощение излучения пленкой. Как известно, показатель преломления кремния составляет 3,6 [12], при этом кремний имеет поглощение на  $\lambda < 900$  нм. Что касается показателя преломления нитрида кремния, то он находится в диапазоне 1,98–2,36 [13]. Следовательно, поглощение в видимой области объясняется включениями чистого кремния: при большей скорости испарения не весь кремний успевает вступить в химическую реакцию с азотом, в результате чего состав пленки отклоняется от стехиометрии. Таким образом, изменяя скорость напыления, а также энергию ионов и давление рабочего газа, можно управлять такими оптическими характеристиками пленок, как поглощение, рассеяние и показатель преломления.

Предельная мощность лазеров, покрытых оксидом алюминия, напыленного без ионного ассирирования, в 2 раза меньше, чем для такой же пленки, но полученной в низкоэнергетичном потоке кислорода. Столь значительное повышение предельной мощности свидетельствует о повышении лучевой прочности пленки и отсутствии в ней поглощения. Данный результат находится в хорошем соответствии со значениями шероховатости, величина которой является минимальной по сравнению с шероховатостью других, изучаемых в данной работе пассивирующих пленок. Оксид алюминия оказывает наибольшее защитное воздействие из исследуемых нами материалов, увеличивая предельную мощность лазеров в 3,36 раза.

## Заключение

Таким образом, в работе показано, что пленки оксида алюминия и нитрида кремния повышают предельную мощность полупроводниковых лазеров в 3,4 и 2,4 раза соответственно. Пленки селенида цинка оказывают незначительный защитный эффект из-за высокой шероховатости получаемой пленки и ее низкой оптической однородности. Пленки оксида алюминия, напыленные с помощью ионного ассирирования, обеспечивают в два раза большую предельную мощность, чем аналогичные пленки, напыленные без ассирирования. Результа-

ты, представленные в работе, могут использоваться в технологии создания таких лазерных элементов, как резонаторы и просветляющие покрытия. Ионное ассистирование с энергиями 30–150 эВ позволяет получать пленки с низкой шероховатостью (0,6 нм), отсутствием поглощения и высокой оптической однородностью.

Подобные пленки в настоящее время успешно применяются в серийном производстве ОАО “НПП “Инжект”” и обеспечивают линейную плотность мощности лазеров более 100 Вт в QCW-режиме и более 50 Вт в CW-режиме. Срок службы таких лазеров составляет примерно  $5 \times 10^4$  ч.

\* \* \* \* \*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бессолов В.Н., Лебедев М.В. Халькогенидная пассивация поверхности полупроводников  $A^{III}B^V$  // ФТП. 1998. Т. 32. № 11. С. 1281–1299.
2. Shu X., Xu C., Tian Z., Shen G. ZnSe by electron-beam evaporation used for facet passivation of high power laser diodes // Solid-State Electronics. 2005. V. 49. P. 2016–2017.
3. Лившиц Д.А., Егоров А.Ю., Кочнев И.В., Капитонов В.А., Лантратов В.М., Леденцов Н.Н., Налет Т.А., Тарасов И.С. Рекордные мощностные характеристики лазеров на основе InGaAs/AlGaAs/GaAs-гетероструктур // ФТП. 2001. Т. 35. № 3. С. 380–384.
4. Елисеев П.Г., Микаелян Г.Т. Оптическая прочность зеркальных граней в полупроводниковом лазере на основе InGaAs/GaAs/GaAlAs в импульсном режиме // Квант. электрон. 1995. Т. 22. № 9. С. 895–896.
5. Tamotsu H., Kengo I., Morimichi M., Hideki H. Surface passivation of GaAs with ultrathin  $Si_3N_4/Si$  interface control layer formed by MBE and in situ ECR plasma nitridation // Applied Surface Science. 1998. V. 123–124. P. 599–602.
6. Riviere J.P., Harel S., Guerin P., Straboni A. Structure of  $ZrO_2$  optical thin films prepared by dual ion beam reactive sputter deposition // Surface and Coatings Technology. 1996. V. 84. P. 470–475.
7. Park Y.J., Sobahan K.M.A., Hwangbo C.K. Optical and structural properties of  $Fe_2O_3$  thin films prepared by ion-beam assisted deposition // Surface and Coatings Technology. 2009. V. 203. P. 2646–2650.
8. Guenther K.H., Pulker H.K. Electron microscopic investigations of cross sections of optical thin films // Appl. Opt. 1976. V. 15. P. 2992–2997.
9. Martin P.J., Netterfield R.P., Sainty W.G. Modification of the optical and structural properties of dielectric  $ZrO_2$  films by ion-assisted deposition // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. P. 235–242.
10. Iwamoto H., Ebata K., Nanba H. Development of a High-Pressure ZnSe Lens with Low Absorptivity // Sei Technical Review. 2002. V. 53. P. 92–98.
11. Амочкина Т.В. Алгоритм синтеза многослойных оптических покрытий, основанный на теории эквивалентных слоев // Выч. методы и программирование. 2005. Т. 6. С. 194–209.
12. Машин А.И., Ершов А.В., Хохлов Д.А. Влияние условий получения и отжига на оптические свойства аморфного кремния // ФТП. 1998. Т. 32. № 11. С. 1390–1392.
13. Singh S.P., Srivastava P., Prakash G.V., Modi M.H., Ray S., Lodha G.S. Optical and structural characterization of rapid thermal annealed nonstoichiometric silicon nitride film // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 1–5.