



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108683074 B

(45) 授权公告日 2022. 12. 02

(21) 申请号 201810270941.5

H01S 5/10 (2021.01)

(22) 申请日 2018.03.29

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

US 5260231 A, 1993.11.09

申请公布号 CN 108683074 A

CN 103025916 A, 2013.04.03

CN 103943463 A, 2014.07.23

(43) 申请公布日 2018.10.19

审查员 肖霞

(73) 专利权人 深圳瑞波光电子有限公司

地址 518052 广东省深圳市南山区西丽茶光路中1089号深圳集成电路设计应用产业园404

(72) 发明人 胡海 何晋国 苗春雨

(74) 专利代理机构 深圳市威世博知识产权代理

事务所(普通合伙) 44280

专利代理师 何青瓦

(51) Int. Cl.

H01S 5/028 (2006.01)

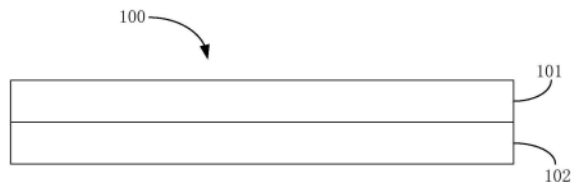
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

一种半导体激光器件及其谐振腔面钝化膜、制作方法

(57) 摘要

本申请公开了一种半导体激光器件及其谐振腔面钝化膜、制作方法,该谐振腔面钝化膜包括:钝化层,直接覆盖在半导体激光器件的谐振腔面;保护层,覆盖在所述钝化层上,该保护层是采用化学浴沉积法形成的宽带隙半导体材料。通过上述方式,本申请能够使谐振腔面钝化膜长时间有效,提升半导体激光器件抵抗灾变性光学镜面损伤能力,提升半导体激光器件最高输出功率,进而保证半导体激光器件的可靠性,延长半导体激光器件的使用寿命。



1. 一种半导体激光器件的谐振腔面钝化膜,其特征在于,所述谐振腔面钝化膜包括:钝化层,覆盖在半导体激光器件的谐振腔面;保护层,覆盖在所述钝化层上,所述保护层是采用化学浴沉积法形成的一层薄膜,所述保护层的材料为宽带隙硫化物半导体材料。
2. 根据权利要求1所述的谐振腔面钝化膜,其特征在于,所述化学浴沉积法中使用的化学溶液含有硫代硫酸根离子、硫脲、或硫代乙酰胺作为宽带隙硫化物的硫的来源;所述化学溶液还包含:锌、镉、铜、镁、钙、锶、钡、硼、铝、镓、铟或锡的离子或络离子中的至少一种。
3. 根据权利要求1所述的谐振腔面钝化膜,其特征在于,所述钝化层为所述半导体激光器件的谐振腔面半导体外延材料与含硫的化合物进行反应后所形成的硫化物薄膜;所述钝化层的厚度为数个至数十个原子层厚度。
4. 根据权利要求1所述的谐振腔面钝化膜,其特征在于,所述保护层的厚度为1-800nm;所述保护层是后续的谐振腔面光学薄膜的组成部分或者全部。
5. 根据权利要求4所述的谐振腔面钝化膜,其特征在于,所述宽带隙是指硫化物的带隙能量大于激光的光子能量。
6. 根据权利要求4所述的谐振腔面钝化膜,其特征在于,所述宽带隙硫化物半导体材料包括: $Zn(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $Cd(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $Cu(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $Cu_2(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $Mg(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $Ca(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $Sr(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $Ba(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $B_2(S_{1-\delta}O_\delta)_3$ 、 $Al_2(S_{1-\delta}O_\delta)_3$ 、 $Ga_2(S_{1-\delta}O_\delta)_3$ 、 $In_2(S_{1-\delta}O_\delta)_3$ 、 $Sn(S_{1-\delta}O_\delta)_2$ 中的至少一种;其中,所述 δ 的范围是: $0.2 \geq \delta > 0$ 。
7. 根据权利要求4所述的谐振腔面钝化膜,其特征在于,所述保护层的材料为宽带隙硫化物半导体材料的混合物。
8. 根据权利要求7所述的谐振腔面钝化膜,其特征在于,所述宽带隙硫化物半导体材料的混合物包括: $Zn(S_{1-\delta}O_\delta)$ 和 $Cd(S_{1-\xi}O_\xi)$ 的混合物、 $Cu(S_{1-\delta}O_\delta)$ 和 $Cu_2(S_{1-\xi}O_\xi)$ 的混合物、 $Zn(S_{1-\delta}O_\delta)$ 和 $Mg(S_{1-\delta}O_\delta)$ 的混合物、 $Mg(S_{1-\delta}O_\delta)$ 和 $Ca(S_{1-\xi}O_\xi)$ 的混合物、 $Sr(S_{1-\delta}O_\delta)$ 和 $Ba(S_{1-\xi}O_\xi)$ 的混合物、 $Al_2(S_{1-\delta}O_\delta)_3$ 和 $Ga_2(S_{1-\xi}O_\xi)_3$ 的混合物、 $Al_2(S_{1-\delta}O_\delta)_3$ 和 $Mg(S_{1-\xi}O_\xi)$ 的混合物、 $Cu_2(S_{1-\delta}O_\delta)$ 和 $Sn(S_{1-\xi}O_\xi)_2$ 的混合物中的至少一种,其中,所述 δ 和 ξ 的范围是: $0.2 \geq \delta, \xi > 0$ 。
9. 根据权利要求4所述的谐振腔面钝化膜,其特征在于,所述保护层的材料为宽带隙硫化物的合金半导体材料。
10. 根据权利要求9所述的谐振腔面钝化膜,其特征在于,所述宽带隙硫化物的合金半导体材料包括: $(Zn_{1-x}Cd_x)(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $(Zn_{1-x-y}Cd_xCu_y)(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $(Mg_{1-x}Ca_x)(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $(Zn_{1-x}Ca_x)(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $(Ca_{1-x}Sr_x)(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $(Mg_{1-x-y}Ca_xBa_y)(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $(Al_{1-x}Ga_x)_2(S_{1-\delta}O_\delta)_3$ 、 $(Sn_{1-x}Cu_x)(S_{1-\delta}O_\delta)_2$ 、 $Cu_4Sn(S_{1-\delta}O_\delta)_4$ 中的至少一种,其中,所述 x 和 y 的范围是: $1 \geq x, y \geq 0$,所述 δ 的范围是: $0.2 \geq \delta > 0$ 。
11. 一种半导体激光器件,其特征在于,所述半导体激光器件包括谐振腔面钝化膜,所述谐振腔面钝化膜是如权利要求1-10任一项所述的谐振腔面钝化膜。
12. 一种半导体激光器件的谐振腔面钝化膜的制作方法,其特征在于,所述方法包括:在半导体激光器件的谐振腔面覆盖一层钝化层的薄膜;

采用化学浴沉积法在所述钝化层上覆盖一层保护层的薄膜,所述保护层的材料为宽带隙硫化物半导体材料,其中,所述化学浴沉积法中使用的化学溶液含有硫代硫酸根离子、硫脲、或硫代乙酰胺作为宽带隙硫氧化物的硫的来源。

13. 根据权利要求12所述的制作方法,其特征在于,所述在半导体激光器件的谐振腔面覆盖一层钝化层的薄膜,包括:

采用湿法硫化法在所述半导体激光器件的谐振腔面上形成钝化层;所述湿法硫化法采用含硫的化学溶液,所述含硫的化学溶液含有:硫化铵、硫化锂、硫化钠、硫化钾、硫化镁、硫化钙、硫化锶、硫化钡、硫脲或硫代乙酰胺中的至少一种的硫化物;所述含硫的化学溶液的溶剂为水或有机溶剂,或是水和有机溶剂的混合溶液;湿法硫化后,所述钝化层厚度为数个原子层至数十原子层厚度。

14. 根据权利要求12所述的制作方法,其特征在于,所述宽带隙硫化物半导体材料的带隙能量大于激光光子能量。

15. 根据权利要求12所述的制作方法,其特征在于,所述化学溶液还包含:锌、镉、铜、镁、钙、锶、钡、硼、铝、镓、铟或锡的离子或络离子中的至少一种。

一种半导体激光器件及其谐振腔面钝化膜、制作方法

技术领域

[0001] 本申请涉及半导体表面钝化技术领域,特别是涉及一种半导体激光器件及其谐振腔面钝化膜、制作方法。

背景技术

[0002] 灾变性光学镜面损伤(Catastrophic optical mirror damage,COMD)是影响半导体激光器的可靠性、寿命、最大输出功率的重要因素。谐振腔面经过谐振腔内强大的光辐照后,电子和空穴在谐振腔面发生非辐射复合,温度升高,温度增大造成材料带隙减小,从而加快了谐振腔面对激光的吸收,并且加速谐振腔面的氧化及缺陷的扩散,氧化导致谐振腔面的表面态密度的增大,加速诱导谐振腔面区域的非辐射复合,这就形成了一个正反馈过程,当谐振腔面温度超过其材料熔点时,造成谐振腔面融化,使半导体激光器件完全失效。

[0003] 半导体激光器的谐振腔面钝化技术是减缓灾变性光学镜面损伤的有效方法之一,可提高半导体激光器的可靠性和延长其使用寿命。现有技术中,缓解谐振腔面灾变问题最成功的钝化技术是在超高真空中解离巴条并于谐振腔面镀硅,但是这种方法操作不易、成本昂贵、生产效率低,于是需要在大气环境解离巴条,然后进行谐振腔面钝化的技术。硫化方法是一种去除III-V化合物半导体表面氧化物及表面缺陷的方法,能够有效提高半导体激光器件发生灾变光学镜面损伤的阈值。

[0004] 本申请的发明人在长期的研发过程中发现,因为湿法硫化简单易行、成本低廉而应用较为广泛,但是湿法硫化存在这样的问题:通过湿法硫化而形成在谐振腔面上的钝化膜容易被重新氧化或容易挥发,从而导致钝化膜的钝化作用失效。

发明内容

[0005] 本申请主要解决的技术问题是提供一种半导体激光器件及其谐振腔面钝化膜、制作方法,能够使谐振腔面钝化膜长时间有效,进而可以保证半导体激光器件的可靠性,延长半导体激光器件的使用寿命。

[0006] 为解决上述技术问题,本申请采用的一个技术方案是:提供一种半导体激光器件的谐振腔面钝化膜,所述谐振腔面钝化膜包括:钝化层,覆盖在半导体激光器件的谐振腔面;保护层,覆盖在所述钝化层上,所述保护层是采用化学浴沉积法形成的一层薄膜,所述保护层的材料为宽带隙半导体材料。

[0007] 为解决上述技术问题,本申请采用的另一个技术方案是:提供一种半导体激光器件,所述半导体激光器件包括谐振腔面钝化膜,所述谐振腔面钝化膜是如上的谐振腔面钝化膜。

[0008] 为解决上述技术问题,本申请采用的另一个技术方案是:提供一种半导体激光器件的谐振腔面钝化膜的制作方法,所述方法包括:在半导体激光器件的谐振腔面覆盖一层钝化层的薄膜;采用化学浴沉积法在所述钝化层上覆盖一层保护层的薄膜,所述保护层的材料为宽带隙半导体材料。

[0009] 本申请的有益效果是：区别于现有技术的情况，本申请的谐振腔面钝化膜包括：钝化层，覆盖在半导体激光器件的谐振腔面；保护层，覆盖在所述钝化层上，所述保护层是采用化学浴沉积法形成一层薄膜，所述保护层的材料为宽带隙半导体材料。钝化层工艺的作用包括两个方面：(1) 去除谐振腔面因与空气接触而产生的表面氧化物及表面缺陷；(2) 在谐振腔面上沉积致密的钝化层，钝化层材料饱和谐振腔面悬挂键。本申请的半导体激光器件的谐振腔面钝化技术结合了湿法硫化钝化和化学浴沉积宽带隙硫化物薄膜的方法，这种谐振腔面钝化技术是一种新的半导体激光器件有效抵抗灾变性光学镜面损伤的方法，能够使谐振腔面钝化膜长时间有效，进而可以保证半导体激光器件的可靠性，延长半导体激光器件的使用寿命。

附图说明

[0010] 为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案，下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。其中：

[0011] 图1是本申请提供的半导体激光器件的腔面钝化膜一实施例的结构示意图；

[0012] 图2是本申请提供的半导体激光器件一实施例的结构示意图；

[0013] 图3是本申请半导体激光器件的谐振腔面钝化膜的制作方法一实施方式的流程示意图；

[0014] 图4所示为激光芯片谐振腔面进行湿法硫化钝化，然后立即采用化学浴沉积法沉积宽带隙硫化物薄膜，制作而成的单管激光芯片的示意图。

具体实施方式

[0015] 下面将结合本申请实施例中的附图，对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。可以理解的是，此处所描述的具体实施例仅用于解释本申请，而非对本申请的限定。另外还需要说明的是，为了便于描述，附图中仅示出了与本申请相关的部分而非全部结构。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

[0016] 本申请中的术语“第一”、“第二”等是用于区别不同对象，而不是用于描述特定顺序。此外，术语“包括”和“具有”以及它们任何变形，意图在于覆盖不排他的包含。例如包含了一系列步骤或单元的过程、方法、系统、产品或设备没有限定于已列出的步骤或单元，而是可选地还包括没有列出的步骤或单元，或可选地还包括对于这些过程、方法、产品或设备固有的其它步骤或单元。

[0017] 在本文中提及“实施例”意味着，结合实施例描述的特定特征、结构或特性可以包含在本申请的至少一个实施例中。在说明书中的各个位置出现该短语并不一定均是指相同的实施例，也不是与其它实施例互斥的独立的或备选的实施例。本领域技术人员显式地和隐式地理解的是，本文所描述的实施例可以与其它实施例相结合。

[0018] 在详细说明本申请之前，先介绍与本申请相关的现有技术的情况。

[0019] 半导体激光器的谐振腔面钝化技术是减缓灾变性光学镜面损伤的有效方法之一，

可提高半导体激光器的可靠性和延长其使用寿命。现有技术中缓解谐振腔面灾变问题最成功的钝化技术是在超高真空中解离巴条并于谐振腔面镀硅,但是这种方法操作不易、成本昂贵、生产效率低,于是需要在大气环境解离巴条,然后进行谐振腔面钝化的技术。大气环境解离巴条后的谐振腔面钝化技术主要原则包括两个方面:首先,去除谐振腔面因与空气接触而产生的表面氧化物及表面缺陷,通常采用湿法或者干法的方式;其次,在谐振腔面上沉积致密的介质薄膜,饱和谐振腔面悬挂键,通常采用物理气相沉积或化学气相沉积。

[0020] 硫化方法是一种去除III-V族化合物半导体表面氧化物及表面缺陷的方法,能够有效提高半导体激光器件发生灾变光学镜面损伤的阈值。硫化方法有湿法硫化和干法硫化之分,报道较多的是湿法硫化,主要是利用含硫的溶液和半导体反应,而干法硫化则是应用含硫的等离子体对半导体进行处理。半导体激光器谐振腔面的湿法硫化是指将谐振腔面浸泡在含硫的化合物溶液中,例如,硫化铵($(\text{NH}_4)_2\text{S}$)的水溶液或有机醇溶液、硫化钠(Na_2S)的水溶液或有机醇溶液,以去除谐振腔面的自然氧化物(native oxide)及表面缺陷,然后在谐振腔面上形成硫化物钝化层,即硫化反应后的薄膜。湿法硫化虽然操作简单,成本低廉,但存在以下问题:

[0021] 硫化方法中起钝化作用的是谐振腔面表面的数个原子层至数十原子层的硫化物和硫,谐振腔面在空气中放置一段时间后,硫会氧化或挥发,使得谐振腔面半导体材料被再度氧化,钝化作用因此而失效。即使把谐振腔面硫化后的激光芯片从溶液中取出,干燥后迅速放置到镀膜设备中,进行随后的谐振腔面光学薄膜的沉积,也仍然有很大概率造成谐振腔面硫化失效,因为光学薄膜的沉积通常是在真空和/或加热高温的环境下进行,而这种环境更容易造成硫的挥发,导致湿法硫化的钝化效果无效。

[0022] 本申请在半导体激光器件的谐振腔面覆盖一层钝化层后,再在钝化层上采用化学浴沉积法覆盖一层保护层,保护层的材料为宽带隙半导体材料,可以防止谐振腔面的硫消失。本申请的半导体激光器件的谐振腔面钝化膜的作用主要包括两个方面,即是钝化效果和其稳定性。选择宽能带隙半导体材料作为保护层材料可以防止保护层材料对激光的吸收,防止钝化层材料失效,通过这种方式,能够使谐振腔面钝化膜长时间有效,进而可以保证半导体激光器件的可靠性,延长半导体激光器件的使用寿命。

[0023] 下面结合附图和实施方式对本申请进行详细的说明。

[0024] 参阅图1,图1是本申请半导体激光器件的谐振腔面钝化膜一实施方式的结构示意图,该谐振腔面钝化膜100包括:钝化层101和保护层102。

[0025] 其中,钝化层101覆盖在半导体激光器件的谐振腔面;保护层102覆盖在钝化层101上,保护层102的材料为宽带隙半导体材料。

[0026] 在本实施方式中,钝化层101的材料可以是现有技术中用于半导体激光器件的谐振腔面钝化作用的材料;该钝化层101覆盖到半导体激光器件的谐振腔面的工艺可以是现有技术中用于形成半导体激光器件的谐振腔面钝化层的工艺。例如:钝化层101的材料可以是硫化物薄膜,该硫化物薄膜可以通过湿法工艺形成,也可以通过干法工艺形成;又如:大气环境解离巴条后形成的谐振腔面钝化层;等等。

[0027] 一般把室温下带隙大于2.0eV的半导体材料归类于宽带隙半导体材料,宽带隙半导体材料在蓝、紫光和紫外光电子器件,高频、高温、高功率电子器件及场发射器件方面应用广泛。宽带隙半导体材料包括但不限于氧化锌、硫化物、氮化镓、碳化硅等等。具体地,宽

带隙半导体材料的带隙能量大于激光的光子能量,因此,可以防止保护层材料对激光的吸收。

[0028] 在实际应用中,保护层102的宽带隙半导体材料的薄膜可以是后续的半导体激光器件的谐振腔面光学薄膜的一部分组成部分或者全部作为半导体激光器件的谐振腔面光学薄膜的组成部分,完成钝化膜100后可以再镀上其它材料薄膜以调整反射率,达到半导体激光器件设计的特性,例如:于半导体激光器件的一端谐振腔面镀上 SiO_2 和 TiO_2 薄膜使得包含保护层102的整体反射率为1%,而另一端镀上 SiO_2 和 TiO_2 多层膜结构使得包含保护层102的整体反射率为99%,以上光学镀膜因为保护层102的存在,使得钝化层101不受后续镀膜制程影响而退化。

[0029] 本申请实施方式中,在半导体激光器件的谐振腔面覆盖一层钝化层101后,再立即在钝化层101上覆盖一层保护层102,保护层102的材料为宽带隙半导体材料,可以防止谐振腔面的钝化层101的失效。本申请的半导体激光器件的谐振腔面钝化膜100的作用主要包括两个方面,即是钝化效果和其稳定性。选择立即沉积宽能带隙半导体材料作为保护层102的材料可以防止钝化层101的材料的氧化或挥发,防止钝化层101的材料失效,同时防止保护层102材料对激光光子的吸收,通过这种方式,能够使谐振腔面钝化膜100长时间有效,进而可以保证半导体激光器件的可靠性,延长半导体激光器件的使用寿命。

[0030] 在一实施方式中,钝化层101为半导体激光器件的谐振腔面与含硫的化合物进行反应后所形成的硫化物和硫薄膜。

[0031] 半导体激光器件的谐振腔面与含硫的化合物进行反应后所形成的硫化物薄膜,可以通过干法工艺形成,也可以通过湿法工艺形成。报道较多的是湿法硫化,主要是利用含硫的化合物溶液和半导体反应,而干法硫化则是应用含硫的等离子体对半导体进行处理。半导体激光器件的谐振腔面的湿法硫化是指将谐振腔面浸泡在含硫的化合物溶液中,例如,硫化铵($(\text{NH}_4)_2\text{S}$)的水溶液或有机醇溶液、硫化钠(Na_2S)的水溶液或有机醇溶液,以去除谐振腔面的自然氧化物(native oxide)及表面缺陷,然后在谐振腔面上形成硫化物钝化层,即硫化反应后的硫化物薄膜。具体地,上述含硫的化合物溶液至少含有硫化铵、硫化锂、硫化钠、硫化钾、硫化镁、硫化钙、硫化锶、硫化钡、硫脲或硫代乙酰胺之一的硫化物溶液。其溶剂为水或有机溶液,或是水和有机溶液的混合溶液。

[0032] 其中,钝化层101的厚度为数个原子层至数十个原子层厚度。

[0033] 在一实施方式中,保护层102的材料为宽带隙硫化物半导体材料;保护层102的厚度为1-800nm,例如:1nm、5nm、10nm、100nm、200nm、400nm、600nm、800nm,等等。

[0034] 在本实施方式中,保护层102的材料选择为宽带隙硫化物半导体材料,一方面可以防止保护层102材料对激光光子的吸收,防止钝化层101材料的氧化或挥发,而且钝化层101与保护层102二者材料均为硫化物,材料互相匹配;另一方面是以硫化物半导体材料作为保护层102的材料,该材料的形成工艺可以与硫化物钝化层的工艺匹配,也就是两者工艺均是于含硫溶液完成。

[0035] 在一具体实施方式中,湿法工艺沉积硫化物薄膜的方法包括化学浴沉积(Chemical Bath Deposition,CBD)、光化学沉积(Photochemical Deposition,PCD)等。其中,化学浴沉积法具有工艺简便、成本低廉、无需真空装置、实验条件容易操控以及容易和湿法硫化制程匹配整合的优点。化学浴沉积系统中的溶液的酸碱度、温度、络合剂的种类、

添加剂种类等会影响到宽带隙硫化物薄膜的沉积速率、含氧量、应力状态、透射率、附着性、表面形貌等。只要采用合适的溶液配方和参数,化学浴沉积宽带隙硫化物薄膜可以达到沉积速率高、含氧量低、应力小、透射率大、附着力强、薄膜均匀覆盖的特性。

[0036] 其中,化学浴沉积法采用的化学溶液含有硫代硫酸根离子($S_2O_3^{2-}$)作为宽带隙硫化物的硫的来源。另外,其化学溶液还至少包含锌、镉、铜、镁、钙、锶、钡、硼、铝、镓、铟或锡的离子中的一种,或多种离子形成的混合物,也可以是多原子组成的络离子,以形成不同的宽带隙硫化物薄膜。可以理解的,多种离子形成的混合物是指在化学溶液中包含两种或两种以上的阳离子,这些阳离子可以是上述的锌、镉、铜、镁、钙、锶、钡、硼、铝、镓、铟或锡的离子,其包含的阳离子的种类和配比可以根据需要任意设置,这里不作限制。

[0037] 可选的,在一实施方式中,宽带隙硫化物半导体材料具体包括: $Zn(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $Cd(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $Cu(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $Cu_2(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $Mg(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $Ca(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $Sr(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $Ba(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $B_2(S_{1-\delta}O_\delta)_3$ 、 $Al_2(S_{1-\delta}O_\delta)_3$ 、 $Ga_2(S_{1-\delta}O_\delta)_3$ 、 $In_2(S_{1-\delta}O_\delta)_3$ 、 $Sn(S_{1-\delta}O_\delta)_2$ 中的至少一种,也就是说,宽带隙硫化物半导体材料可以是单独的上述材料,也可以是两个以上的材料的混合物,其中, δ 表示硫化物半导体材料中氧原子的含量,且 δ 的范围是: $0.2 \geq \delta \geq 0$ 。例如: $ZnS(\delta=0)$ 、 $Cd(S_{0.9}O_{0.1})$ 、 $CuS(\delta=0)$ 、 $Cu_2(S_{0.95}O_{0.05})$ 、 $Mg(S_{0.9}O_{0.1})$ 、 $Ca(S_{0.95}O_{0.05})$ 、 $Sr(S_{0.98}O_{0.02})$ 、 $Ba(S_{0.88}O_{0.12})$ 、 $B_2(S_{0.85}O_{0.15})_3$ 、 $Al_2(S)(\delta=0)$ 、 $Ga_2(S)_3(\delta=0)$ 、 $In_2(S_{0.97}O_{0.03})_3$ 、 $Sn(S_{0.92}O_{0.08})_2$,等等。

[0038] 进一步,保护层102的材料为含有宽带隙硫化物半导体材料的混合物;例如:含有宽带隙硫化物半导体材料的混合物包括: $Zn(S_{1-\delta}O_\delta)$ 和 $Cd(S_{1-\xi}O_\xi)$ 的混合物、 $Cu(S_{1-\delta}O_\delta)$ 和 $Cu_2(S_{1-\xi}O_\xi)$ 的混合物、 $Zn(S_{1-\delta}O_\delta)$ 和 $Mg(S_{1-\delta}O_\delta)$ 的混合物、 $Mg(S_{1-\delta}O_\delta)$ 和 $Ca(S_{1-\xi}O_\xi)$ 的混合物、 $Sr(S_{1-\delta}O_\delta)$ 和 $Ba(S_{1-\xi}O_\xi)$ 的混合物、 $Al_2(S_{1-\delta}O_\delta)_3$ 和 $Ga_2(S_{1-\xi}O_\xi)_3$ 的混合物、 $Al_2(S_{1-\delta}O_\delta)_3$ 和 $Mg(S_{1-\xi}O_\xi)$ 的混合物、 $Cu_2(S_{1-\delta}O_\delta)$ 和 $Sn(S_{1-\xi}O_\xi)_2$ 的混合物中的至少一种,也就是说,含有宽带隙硫化物半导体材料的混合物可以是上述其中的一种混合物,也可以是上述两种以上的混合物的材料。其中, δ 表示混合物中一种硫化物半导体材料中氧原子的含量, ξ 表示混合物中另一种硫化物半导体材料中氧原子的含量, δ 和 ξ 的范围是: $0.2 \geq \delta \geq 0$ 和 $0.2 \geq \xi \geq 0$;例如:含有宽带隙硫化物半导体材料的混合物为 $Zn(S_{1-\delta}O_\delta)$ 和 $Cd(S_{1-\xi}O_\xi)$ 的混合物;也可以是 $Zn(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $Al_2(S_{1-\delta}O_\delta)_3$ 和 $Mg(S_{1-\delta}O_\delta)$ 的混合物组合的混合物,等等。

[0039] 进一步,保护层102的材料为宽带隙硫化物的合金半导体材料;例如:宽带隙硫化物的合金半导体材料包括: $(Zn_{1-x}Cd_x)(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $(Zn_{1-x-y}Cd_xCu_y)(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $(Mg_{1-x}Ca_x)(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $(Zn_{1-x}Ca_x)(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $(Ca_{1-x}Sr_x)(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $(Mg_{1-x-y}Ca_xBa_y)(S_{1-\delta}O_\delta)$ 、 $(Al_{1-x}Ga_x)_2(S_{1-\delta}O_\delta)_3$ 、 $(Sn_{1-x}Cu_x)(S_{1-\delta}O_\delta)_2$ 、 $Cu_4Sn(S_{1-\delta}O_\delta)_4$ 中的至少一种,也就是说,宽带隙硫化物的合金半导体材料可以是上述合金半导体材料中的一种,也可以是上述合金半导体材料中的两种以上的混合物。其中, x 是一种宽带隙硫化物的合金半导体材料(两种金属的合金半导体材料)中一种金属的含量, y 是一种宽带隙硫化物的合金半导体材料(三种金属的合金半导体材料)中另一种金属的含量, δ 表示硫化物半导体材料中氧原子的含量, x 和 y 的范围是: $1 \geq x, y \geq 0$, δ 的范围是: $0.2 \geq \delta \geq 0$ 。

[0040] 以ZnS作为宽带隙硫化物的例子,ZnS的带隙宽度为3.54eV(电子伏)。根据制备条件的不同,化学浴沉积ZnS薄膜的光学带隙范围为3.7-4.2eV,光学带隙较宽主要是因为化学浴沉积的薄膜其结晶颗粒很小,基于量子局限(quantum confinement)原理,光学带隙较块材的宽,此宽带隙的特点不会对半导体激光器的发射波长(例如,大于600nm)进行本征吸

收,同时,化学浴沉积的ZnS薄膜中含有少量的氧,这些少量的氧不会影响到激光芯片谐振腔面的钝化效果。

[0041] 区别于现有技术的情况,本实施例的谐振腔面钝化膜包括:钝化层,覆盖在半导体激光器件的谐振腔面;保护层,覆盖在所述钝化层上,所述保护层是采用化学浴沉积法形成一层薄膜,所述保护层的材料为宽带隙半导体材料。钝化层工艺的作用包括两个方面:(1)去除谐振腔面因与空气接触而产生的表面氧化物及表面缺陷;(2)在谐振腔面上沉积致密的钝化层,钝化层材料饱和谐振腔面悬挂键。本申请的半导体激光器件的谐振腔面钝化技术结合了湿法硫化钝化和化学浴沉积宽带隙硫化物薄膜的方法,这种谐振腔面钝化技术是一种新的半导体激光器件有效抵抗灾变性光学镜面损伤的方法,能够使谐振腔面钝化膜长时间有效,进而可以保证半导体激光器件的可靠性,延长半导体激光器件的使用寿命。

[0042] 参见图2,图2是本申请半导体激光器件一实施方式的结构示意图,半导体激光器件200包括谐振腔面钝化膜100,谐振腔面钝化膜100是如上任意一个的谐振腔面钝化膜。相关内容的详细说明请参见上述谐振腔面钝化膜100的详细说明,在此不再赘叙。

[0043] 参见图3,图3是本申请半导体激光器件的谐振腔面钝化膜的制作方法一实施方式的流程示意图,该方法可以制作上述半导体激光器件的谐振腔面钝化膜,相关内容的详细说明请参见上述半导体激光器件的谐振腔面钝化膜,在此不再赘叙。

[0044] 该方法包括:步骤S31和步骤S32。

[0045] 步骤S31:在半导体激光器件的谐振腔面覆盖一层钝化层的薄膜。

[0046] 步骤S32:采用化学浴沉积法在钝化层上覆盖一层保护层的薄膜,保护层的材料为宽带隙半导体材料。

[0047] 本申请实施方式中,在半导体激光器件的谐振腔面覆盖一层钝化层后,再立即采用化学浴沉积法在钝化层上覆盖一层保护层,保护层的材料为宽带隙半导体材料,可以防止谐振腔面的钝化层的氧化或挥发而导致的钝化作用的失效。本申请的导体激光器件的谐振腔面钝化膜的作用主要包括两个方面,即是钝化效果和其稳定性。选择宽能带隙半导体材料作为保护层材料可以防止保护层材料对激光光子的吸收,防止钝化层材料的氧化或挥发,防止钝化层材料失效,通过这种方式,能够使谐振腔面钝化膜长时间有效,进而可以保证半导体激光器件的可靠性,延长半导体激光器件的使用寿命。

[0048] 其中,步骤S31具体可以包括:将半导体激光器件的谐振腔面与含硫的溶液进行反应后形成覆盖在谐振腔面的一层含有硫和硫化物的薄膜,钝化层的厚度为数原子层至数十原子层。其中,采用湿法硫化法在半导体激光器件的谐振腔面上形成钝化层;湿法硫化法采用含硫的化学溶液,含硫的化学溶液含有:硫化铵、硫化锂、硫化钠、硫化钾、硫化镁、硫化钙、硫化锶、硫化钡、硫脲或硫代乙酰胺中的至少一种的硫化物;含硫的化学溶液的溶剂为水或有机溶剂,或是水和有机溶剂的混合溶液。

[0049] 其中,步骤S32具体可以包括:在化学浴沉积过程中,使用的化学溶液含有硫代硫酸根离子作为宽带隙硫化物的硫的来源;化学溶液还包含:锌、镉、铜、镁、钙、锶、钡、硼、铝、镓、铟或锡的离子或络离子中的至少一种,作为阳离子的来源。

[0050] 其中,保护层的材料为宽带隙硫化物半导体材料;保护层的厚度为1-800nm。

[0051] 参见图4,图4所示为激光芯片谐振腔面进行湿法硫化钝化,然后立即采用化学浴沉积法沉积宽带隙硫化物薄膜,制作而成的单管激光芯片的示意图。图中谐振腔面依次分

别覆盖着硫化反应后的硫化物薄膜1和宽带隙硫化物薄膜2,其中,沿外延生长方向的结构包括:有源层3、波导层4、n型包层5、p型包层6、半导体基底7、n面金属电极8、p面金属电极9、p型重掺杂半导体层10。其中,有源层3、波导层4和包层5、6、半导体基底7分别对应不同材料,例如:波长为630-680nm的 $\text{InGaP}/[(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{1-y}\text{In}_y]\text{P}/[(\text{Al}_u\text{Ga}_{1-u})_{1-v}\text{In}_v]\text{P}/\text{GaAs}$ 外延体系中,有源层3的材料为 InGaP 量子阱,波导层4的材料为 $[(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{1-y}\text{In}_y]\text{P}$,包层5、6的材料为 $[(\text{Al}_u\text{Ga}_{1-u})_{1-v}\text{In}_v]\text{P}$ 或是 AlInP ,波导层4和包层5、6的材料组分不同,前者的带隙宽度较小,折射率较大,半导体基底7的材料为 GaAs ;又如波长为1300-1700nm的 $[(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{1-y}\text{In}_y]\text{As}/[(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{1-y}\text{In}_y]\text{As}/\text{InP}$ 体系中,有源层3的材料为 $[(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{1-y}\text{In}_y]\text{As}$ 量子阱,波导层4的材料为 $[(\text{Al}_u\text{Ga}_{1-u})_{1-v}\text{In}_v]\text{As}$,包层5、6的材料为 InP ,半导体基底7的材料为 InP ;其他尚有波长为750-900nm的 $\text{GaAsP}/[(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{1-y}\text{In}_y]\text{P}/[(\text{Al}_u\text{Ga}_{1-u})_{1-v}\text{In}_v]\text{P}/\text{GaAs}$ 外延体系、波长为800-1100nm的 $\text{In}(\text{Al})\text{GaAs}/(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})\text{As}/(\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y})\text{As}/\text{GaAs}$ 外延体系以及波长为800-870nm的 $\text{GaAs}/(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})\text{As}/(\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y})\text{As}/\text{GaAs}$ 外延体系。钝化层采用湿法硫化均可对上述各种波段的半导体激光器谐振腔面外延材料体系进行有效的钝化,化学浴沉积亦可于以上硫化后的半导体激光器谐振腔面外延材料体系上沉积宽带隙硫化物薄膜。

[0052] 以下列举一个具体的实施例来说明本申请的制程方法以及该方法制备得到的钝化膜和器件,具体说明如下:

[0053] 首先采用湿法硫化反应钝化于谐振腔面产生硫化反应后的硫化物薄膜,以作为钝化层,其次采用CBD制备 ZnS 薄膜,以作为保护层。

[0054] 首先说明湿法硫化钝化溶液和CBD制备 ZnS 薄膜的溶液配制,其次说明操作巴条谐振腔面钝化与镀膜的步骤。

[0055] 1、湿法硫化工艺通常采用硫化铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 的水溶液或有机醇溶液、硫化钠 (Na_2S) 的水溶液或有机醇溶液。

[0056] 2、化学浴沉积法(CBD)制备硫化锌(ZnS)薄膜的溶液中锌离子来源于硫酸锌 (ZnSO_4) 或者氯化锌 (ZnCl_2) 等,硫离子来源于硫脲 $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)$ 或者硫代乙酰胺 $(\text{CH}_3\text{CSNH}_2)$ 等,络合剂通常采用以下几种:氨水 $(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 、氨水-联氨、柠檬酸钠 $(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ 、氨三乙酸 $(\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3)$ 等。另外,可以加入添加剂六亚甲基四胺,它可以维持混合溶液的pH值接近中性,同时作为化学反应的催化剂,使得硫化锌薄膜连续、沉积速率大、含氧量低。

[0057] 下面,列举湿法硫化钝化谐振腔面,形成硫化反应薄膜,再进行化学浴沉积法在硫化后的谐振腔面上沉积硫化锌薄膜的实例说明本发明。

[0058] 湿法硫化钝化溶液配制:将8-20%的硫化铵和叔丁醇 $(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH})$ 以体积比为1:1配成钝化液,盛放在烧杯里。水浴加热,温度为40-60℃,保持恒温,准备妥善备用。

[0059] 化学浴沉积法制备硫化锌薄膜的溶液配制:准备三个烧杯,第一个烧杯盛放0.4mol/L的硫酸锌溶液15mL,0.4mol/L的氨三乙酸溶液15mL,0.45mL的浓硫酸,30mL的去离子水。第二个烧杯盛放0.4mol/L的硫代乙酰胺45mL。第三个烧杯盛放1.0mol/L的六亚甲基四胺 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 45mL。三个烧杯分别搅拌并水浴加热90℃,8min,再把第二个和第三个烧杯的溶液同时加入第一个烧杯中均匀搅拌,保持恒温,准备妥善备用。

[0060] 3、具体制程:首先,将制作完成激光器件的晶圆劈裂成巴条;其次,把要钝化的激光巴条浸入上述步骤1的湿法硫化钝化溶液中,钝化时间为1-30min;硫化钝化完成后,立即将巴条浸入上述步骤2的化学浴沉积法制备硫化锌薄膜的溶液(或先用氮气吹干巴条上的

湿法硫化钝化溶液)进行镀膜10-30min。随后将巴条从溶液中取出,硫化锌薄膜的厚度可以达到5-90nm。

[0061] 后续巴条可以根据应用,在前后谐振腔面上沉积所需反射率的光学膜层,或是再进一步切割巴条成单一芯片或阵列。

[0062] 本申请实施方式中,在半导体激光器件的谐振腔面形成一层钝化层后,再在钝化层上覆盖一层保护层,保护层的材料为宽带隙半导体材料,可以防止谐振腔面的钝化层的氧化或挥发而导致的钝化作用的失效。本申请的半导体激光器件的谐振腔面钝化膜的作用主要包括两个方面,即是钝化效果和其稳定性。选择宽能带隙半导体材料作为保护层材料可以防止保护层材料对激光光子的吸收,防止钝化层材料的氧化或挥发,防止钝化层材料失效,通过这种方式,能够使谐振腔面钝化膜长时间有效,进而可以保证半导体激光器件的可靠性,延长半导体激光器件的使用寿命。

[0063] 以上所述仅为本申请的实施方式,并非因此限制本申请的专利范围,凡是利用本申请说明书及附图内容所作的等效结构或等效流程变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理包括在本申请的专利保护范围内。

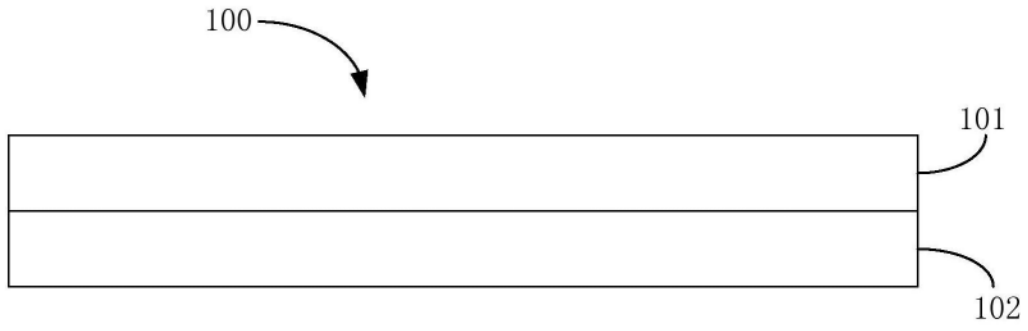


图1



图2

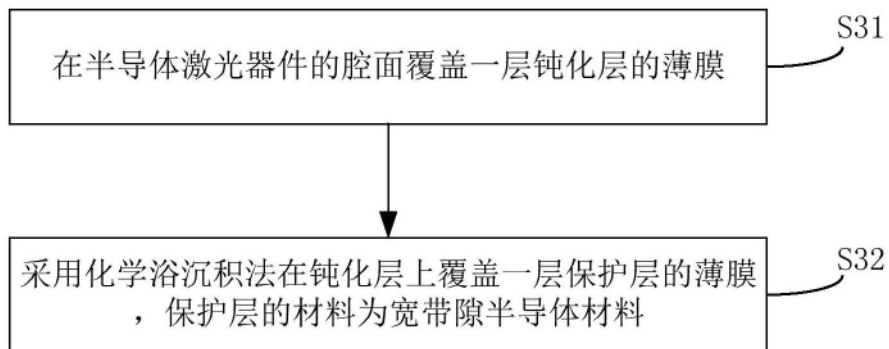


图3

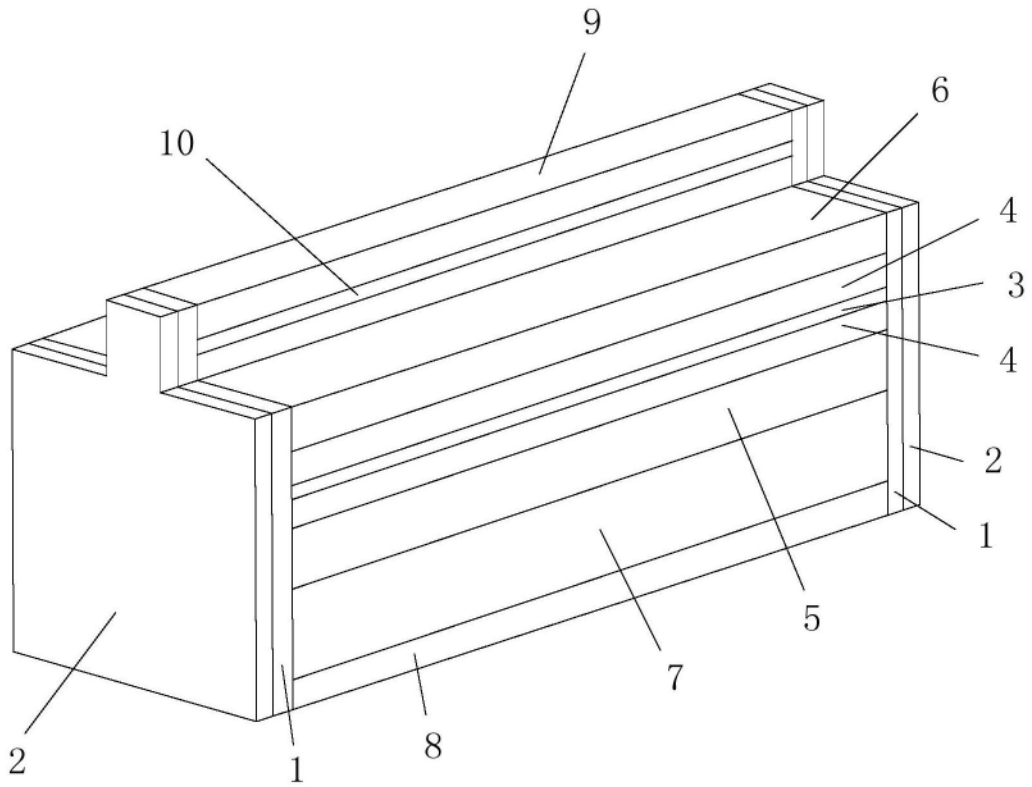


图4