

垂直腔面发射激光器中氧化速率规律的研究*

冯 源[†] 钟景昌 郝永芹 赵英杰 侯立峰 么艳萍

(长春理工大学高功率半导体激光国家重点实验室, 长春 130022)

摘要: 本文在不同条件下进行了选择性氧化实验, 从中获得被氧化样品的微观结构图片和不同氧化深度处的各组分含量. 由于氧化速率主要受扩散控制的影响, 因而本研究运用扩散动力学方法对实验结果进行分析. 所推导出氧化规律的数学拟合曲线与实验所得数据基本吻合, 从而得出垂直腔面发射激光器氧化剂浓度随氧化深度的增加呈现指数衰减的规律.

关键词: 垂直腔面发射激光器; 选择性氧化; 氧化速率; 扩散速率

PACC: 4255P; 8160C **EEACC:** 4320J; 2550E

中图分类号: TN248. 4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2008)12-2412-05

1 引言

近年来, 在垂直腔面发射激光器的研制中, 广泛利用选择性氧化技术形成电流注入窗口, 以实现极低阈值电流/电压和较高功率转换效率的方法. 因为在 400~500°C 温度下的湿氮氧化对 AlAs 和高 Al 组分的 Al-GaAs 具有很强的选择性, 而且形成的氧化层性能稳定, 电绝缘性好, 折射率低, 非常适合于电流限制和光学限制, 所以这种氧化工艺在 III-V 族半导体器件制备及光电集成中有着广阔的应用前景, 目前被广泛用于垂直腔面发射激光器 (VCSELs) 器件制备的研究中^[1]. VCSEL 制备的一个难点是形成理想的电流注入限制, 而选择性湿氮氧化可以方便地在 VCSEL 中形成良好的电流及光学限制层, 从而使 VCSEL 的器件性能取得突破性进展. 因此选择性氧化技术已成为目前 VCSEL 及其列阵研制中应用最为广泛的一项工艺. 选择性氧化技术的难点之一是对氧化深度的精确控制, 目前关于湿法氧化规律的研究报道很多, 但氧化深度随时间呈线性规律还是抛物线规律, 一直是人们争议的焦点^[2~6]. 文献[3~7]报道了较短时间内氧化深度随时间呈线性变化, 较长时间后氧化深度随时间呈抛物线变化; 文献[2]报道了 AlAs, $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ 和 $\text{Al}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{As}$ 三种高铝层的选择性氧化是线性规律; Alonzo 等人分析了台面的圆柱形状对 AlAs 氧化的影响, 但他们并未考虑温度的影响; 文献[8]提到台面形状也是影响氧化速率的一个因素, 尤其是氧化窗口形状对氧化速率的影响也依赖于温度条件. 我们通过对相同样片在不同条件下氧化后, 反应生成物中各组分含量的变化来判断氧化规律, 推测出在较短的时间内, 氧化剂浓度随氧化时间的增加呈线性规律; 较长时间时主要受扩散控制, 氧化剂浓度随氧化深度的增加呈 e 指数衰减.

2 实验

垂直腔面发射激光器外延片是在 n^+ GaAs 衬底上利用分子束外延 (MBE) 技术生长而成. 下部分分布布拉格反射镜包含 34 对 n 型 Si 掺杂的 $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}/\text{GaAs}$, 每层的光学厚度为 $\lambda/4$. 有源区腔长为 λ , 其中包含 3 个 GaAs-AlGaAs 量子阱. 顶部分布布拉格反射镜包含 24 对 p 型 C 掺杂的 $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}/\text{GaAs}$ 对和一层 $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ 高铝层, 高铝层插在有源区上方第 4 对分布布拉格反射镜处.

实验时首先将结构相同的样品解理后清洗处理, 然后分别放入氧化炉中. 高纯氮气携带水蒸汽经过样品表面, 从而对其进行侧向氧化. 实验中样品选取的氧化炉温分别为 400, 420, 440 和 460°C; N_2 流量为 1L/min; 恒温水浴温度 98°C; 氧化时间为 40min. 氧化后的样品在 S-4800 SEM 镜下观察其截面图片并测出样品的氧化深度, 如图 1(a)~(d). 图 1(a), (b) 为氧化后的样片截面图片, 放大倍率为 30000 倍, 从图片上可以看到氧化层很均匀, 测得氧化深度为 $15\mu\text{m}$; 图 1(c) 的放大倍率为 25000 倍, 图 1(d) 的放大倍率为 30000 倍. 文献[9]中报道了氧化后的收缩程度与待氧化层的组分有关. 为了减小氧化层与 GaAs 层间的应力, 有效抑制断层和开裂现象的发生, 我们采用对氧化完成的样品在炉温冷却的同时继续通高纯 N_2 直至完全冷却再取出的办法.

我们选取氧化后的样品 A 和 B 进行 SEM 微区分析, 对氧化层深度每隔 $1\mu\text{m}$ 处进行一次微区分析, 图 2 为样品 A 在氧化深度 1, 14 和 $29.5\mu\text{m}$ 处元素的 X 射线能谱图和组分分析表, 测得氧化深度为 $29.5\mu\text{m}$; 图 3 为样品 B 在氧化深度 1, 10 和 $19\mu\text{m}$ 处元素的 X 射线能谱图和组分分析表, 氧化深度为 $20\mu\text{m}$. 从图 2 和图 3 可以知道, 氧化开始阶段与氧化中间及结束阶段的生成物

* 国家自然科学基金(批准号: 60676059, 60676026), 武器装备预研基金以及吉林省科技发展计划(批准号: 20080331)资助项目

[†] 通信作者. Email: fengyuan_1224@163.com

2008-06-02 收到, 2008-08-20 定稿

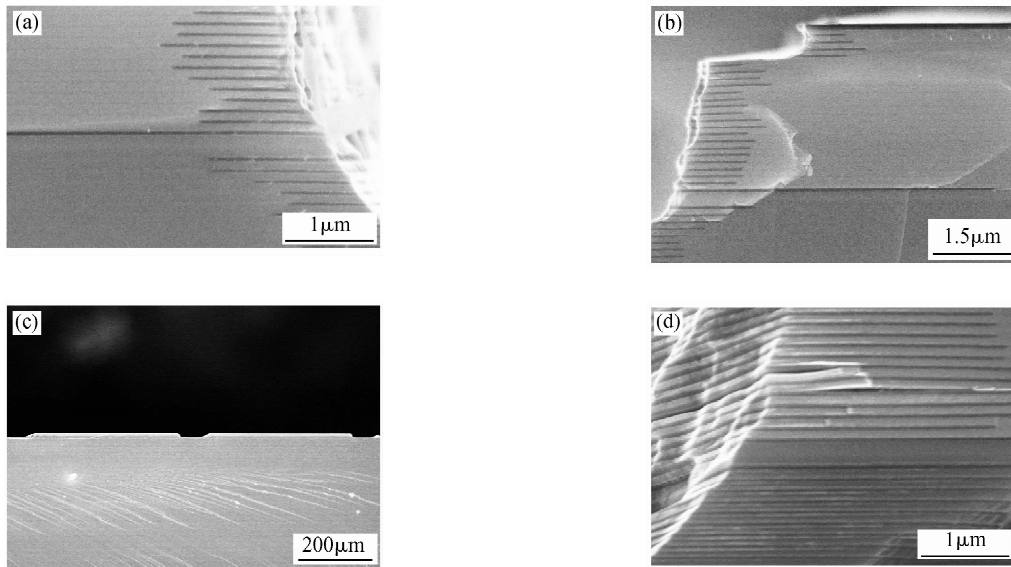


图 1 样品氧化后的截面 SEM 图

Fig.1 Cross-section SEM photographs of the oxidated samples

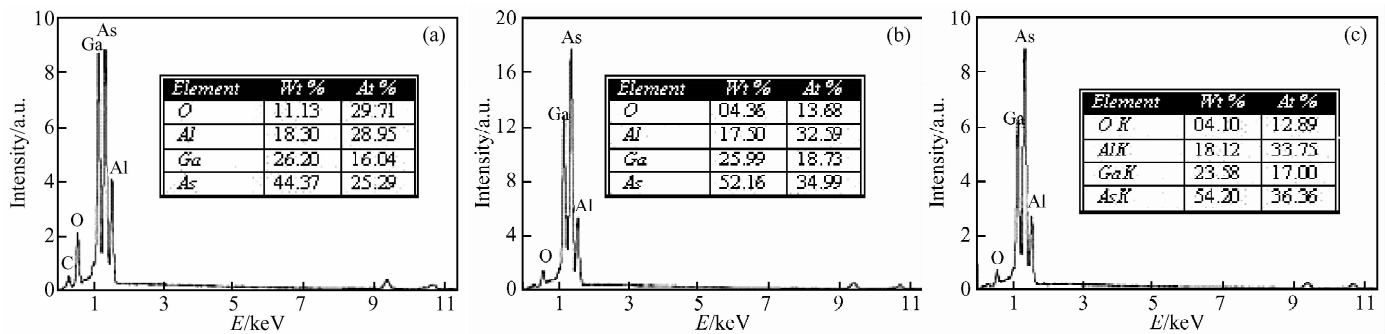


图 2 样品 A 的 SEM 微区分析

Fig.2 SEM micro-analyses of the sample A

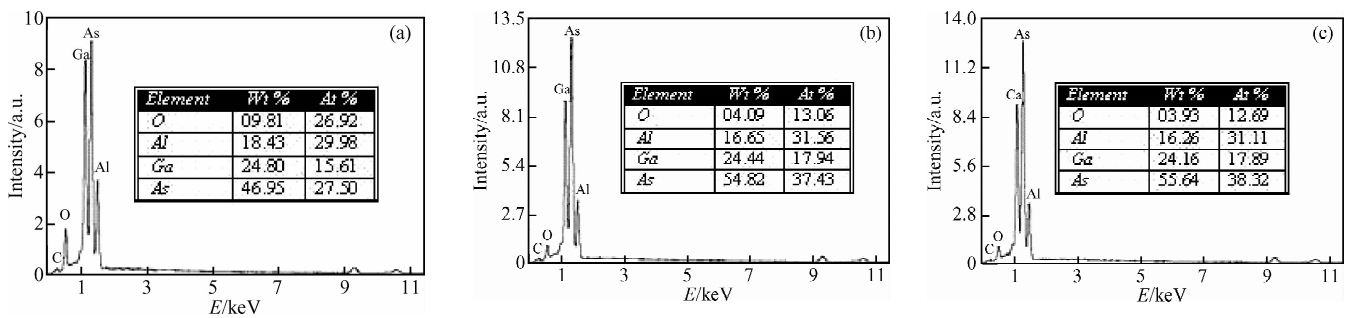


图 3 样品 B 的 SEM 微区分析

Fig.3 SEM micro-analyses of the sample B

中各元素的含量不同,特别是氧的含量变化很大.氧化开始阶段氧的含量很高,然后迅速下降到一定值并趋于稳定.为此我们根据实验数据初步推测出样片在开始几分钟内(大约 3min 或再长一点)发生了氧化反应,使氧化速率迅速升高,几分钟后随着氧化的深入进行,主要受扩散反应控制,氧化速率下降到定值并基本趋于稳定.

3 结果与分析

3.1 化学原理

在氧化反应中,化学反应方程式为:

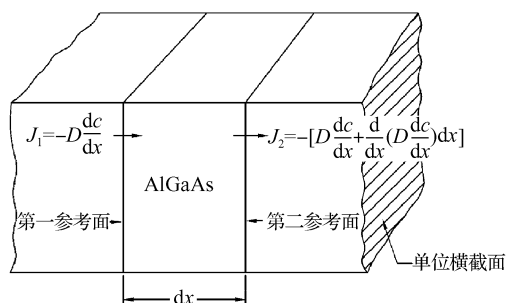
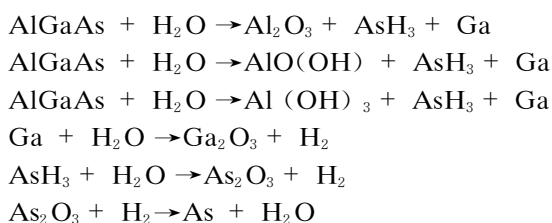


图 4 氧化剂扩散到 AlGaAs 表面的截面图

Fig. 4 Cross-section photograph of diffused AlGaAs surface



其中 AsH_3 , As_2O_3 和 As 都是挥发性气体. 由于生成的氧化层 Al_2O_3 为多孔结构, 因此这些挥发性氧化产物很容易被氮气带出氧化层. 所以这一过程对氧化速率基本没有影响, 可以忽略.

因此我们主要讨论下面这个反应方程式:



在湿法氧化反应中, 决定氧化速率的主要因素是 H_2O 分子扩散通过氧化产物层和在高铝氧化层发生化学反应两个过程, 即扩散过程和氧化过程. 氧化时间较短时, 生成的化学反应产物层较薄, 化学反应的过程是主要的, 此时氧含量会急剧升高, 氧化速率增加; 而随着氧化时间的延长, 反应产物层较厚, 扩散过程是主要的. 在水蒸汽扩散通过氧化产物时, 产物层将不断增厚, 反应产物层与产物层的界面随反应的进行将不断向内移动, 但形成的反应产物层会阻碍氧化反应的进行, 此时氧化速度减慢, 是使氧化速率下降的主要原因. 文献 [10] 只讨论了发生氧化反应时不同台面对氧化速率的影响, 并未讨论扩散对氧化速率的影响, 在实验中我们发现扩散是造成氧化速率下降的主要原因. 因此在讨论氧化速率时主要讨论扩散反应的影响.

3.2 动力学分析

根据扩散动力学, 扩散过程可以分为稳态扩散与非稳态扩散两类. 此反应的扩散过程属于非稳态扩散过程, 生成物中的 Al_2O_3 为多孔结构, 但是孔间隙很小可以与普通原子尺寸相比拟, 所以可近似地认为该结构的扩散和普通原子的扩散遵循同样的扩散规律, 可以由 Fick 第二定律数学描述. 如图 4 所示, 考虑一个具有单位横截面积、长度为 dx 的 AlGaAs 体积元, 其大小由两个参考面所限定. 通过测定该体积元中的氧化剂 H_2O 分子经过第一参考面流入与经过第二参考面流出的通量差, 可以决定在扩散过程中任一个位置 H_2O 分子的浓度随时间变化的关系. 氧化剂流入该体积元的速率为 J_1 , 流出该体积元的速率为 J_2 , 即

$$J_2 = J_1 + \frac{\partial J_1}{\partial x} dx$$

因此, 在单位时间内 H_2O 质点积存在该体积元中的量应为

$$dm = J_1 - J_2 = \frac{\partial J_1}{\partial x} dx$$

将式 $J = -D \frac{dc}{dx}$ 代入上式, 可以得到

$$dm = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) dx$$

因为质点在该体积元中的浓度随时间而变化的速率为

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{dm}{dx}$$

因此, 由上列两式可以得到

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

上式就是 Fick 第二定律的数学描述. 它表明了扩散质点 H_2O 的浓度随位置与时间而变化的特点. 虽然扩散系数 D 随着扩散质点的浓度而变化, 但通常可以近似视为常数. 于是该式可以表示为较简单的形式

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

式中 c 是氧化剂的浓度; t 是时间; D 是扩散常数; x 是扩散的长度, 它表明了扩散质点氧化剂的浓度随位置与时间而变化的特点.

由于在湿法氧化反应中的扩散情形为水蒸汽气相组分扩散进 AlGaAs 固体材料中. 采用适当的方法使水蒸汽组分在 AlGaAs 表面的浓度保持为一个常数 c_0 , c_0 为扩散温度下气相在固相中的溶解度极限. 当时间 $t = 0$ 时, 气体在固体表面的浓度为 c_0 , 在固体整个内部的浓度为零. 它扩散的边界条件为

$$T = 0, x > 0, c = 0 \quad (2)$$

$$T > 0, x = 0, c = c_0 \quad (3)$$

在 (1) 式的两边乘以 e^{-pt} (其中 p 是时间的常数), 然后由 $t = 0 \sim \infty$ 求定积分, 可以得到

$$\int_0^{\infty} e^{-pt} D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dt = \int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{\partial c}{\partial t} dt \quad (4)$$

对于上式的左端, 有

$$\int_0^{\infty} e^{-pt} D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dt = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int_0^{\infty} c e^{-pt} dt = D \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2} \quad (5)$$

对于 (4) 式的右端求分部积分, 有

$$\int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{\partial c}{\partial t} dt = [c e^{-pt}]|_0^{\infty} + p \int_0^{\infty} c e^{-pt} dt \quad (6)$$

由边界条件可知, 当 $t = 0, x > 0$ 时, $c = 0$, 因此

$$[c e^{-pt}]|_0^{\infty} = 0 \quad (7)$$

于是 (6) 式可以改写为

$$\int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{\partial c}{\partial t} dt = p \bar{c} \quad (8)$$

由 (5) 和 (8) 式可以得到

$$D \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2} = p \bar{c} \quad (9)$$

由边界条件可知, 当 $t > 0, x = 0$ 时, $c = c_0$, 因此可以得到

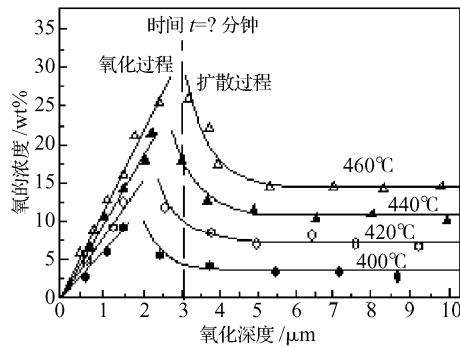


图 5 水蒸汽的浓度与扩散长度经过 t 时间的扩散数学拟合曲线图

Fig. 5 Mathematics simulation curves of vapour consistency versus diffusion length

$$\bar{c} = \int_0^{\infty} c_0 e^{-pt} dt = \frac{c_0}{p} \quad (10)$$

(9) 式的解应满足式(10),且当 x 趋于无穷大时, \bar{c} 应是一个有限值,因此

$$\bar{c} = \frac{c_0}{p} e^{-qx} \quad (11)$$

假定在上式中的 $q = \sqrt{\frac{p}{D}}$.

对上式作 Laplace 变换,可以得到

$$c = c_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (12)$$

上式中的 erf 是误差函数的符号,即

$$\operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\lambda^2} d\lambda \quad (13)$$

定义余误差函数 $\operatorname{erfc}Z$ 为

$$\operatorname{erfc}Z = 1 - \operatorname{erf}Z \quad (14)$$

于是, (12) 式可以表示为

$$c = c_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

上式为水蒸汽组分扩散进入 AlGaAs 固体材料中的解. 不同类型的扩散过程, 扩散系数 D 的值不一样. 我们根据上式水蒸汽的浓度与扩散长度和时间的关系做出数学拟合曲线图, 见图(5). 图中的曲线上的三角形和圆点为我们的实验结果, 实线为扩散动力学数学拟合曲线, 实验结果与曲线基本吻合, 并且不同温度下扩散过程的时间不一样, 随着温度的降低, 扩散过程有向左漂移的趋势, 进一步证明了实验结论与其理论分析相一致.

4 结论

在不同温度下对样品进行湿法氧化实验, 在 SEM

镜下观察其结构和氧化深度, 并测出不同深度处的 X 射线能谱及定量元素组分, 运用扩散动力学对其理论进行分析, 绘制出数学拟合曲线, 得出了下面的结论: 氧化反应中的氧化速率主要受扩散控制, 随着氧化深度的增加和氧化时间的延长, 氧化剂的浓度变化影响了氧化速率, 使其呈现 e 指数衰减的趋势, 数学拟合曲线与实验结果基本吻合, 并且在不同温度下, 随着温度的降低呈现向左漂移的趋势.

参考文献

- [1] Zhang Yi, Pan Zhong, Du Yun, et al. Influence of process condition of AlAs selective wet oxidation on oxidizing rate. Chinese Journal of Semiconductors, 1999, 20(3): 260 (in Chinese) [张益, 潘钟, 杜云, 等. AlAs 选择性湿氮氧化的工艺条件对氧化速率的影响. 半导体学报, 1999, 20(3): 260]
- [2] Kang Xiangning, Song Guofeng, Ye Xiaojun, et al. Effect of high aluminum $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ oxidized layers on vertical cavity surface emitting lasers. Chinese Journal of Semiconductors, 2004, 25(5): 589 (in Chinese) [康香宁, 宋国峰, 叶晓军, 等. 高铝 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 氧化层对垂直腔面发射激光器的影响. 半导体学报, 2004, 25(5): 589]
- [3] Dong Limin, Guo Xia, Qu Hongwei, et al. Study on $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ wet oxidation. Chinese Journal of Semiconductors, 2005, 26(1): 197 (in Chinese) [董立闽, 郭霞, 渠红伟, 等. $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ 的湿法氧化规律. 半导体学报, 2005, 26(1): 197]
- [4] Osinski M, Svimonishvili T, Smolyakov G A, et al. Temperature and thickness dependence of steam oxidation of AlAs in cylindrical mesa structures. Photon Technol letters, 2001, 13(7): 687
- [5] Choquette K D, Lear K L, Schneider R P, et al. Fabrication and performance of selectively oxidized vertical cavity lasers. Photon Technol Lett, 1995, 7(11): 1237
- [6] Ochiai M, Giudice G E, Temkin H, et al. Kinetics of thermal oxidation of AlAs in water vapor. Appl Phys Lett, 1996, 68(14): 1898
- [7] Yue Aiwen, Zhang Wei, Zhan Dunping, et al. High slope efficiency and high power 850nm oxidized confined vertical cavity surface emitting lasers. Chinese Journal of Semiconductors, 2003, 24(7): 693 (in Chinese) [岳爱文, 张伟, 詹敦平, 等. 高斜率高功率 850nm 氧化限制性垂直腔面发射激光器. 半导体学报, 2003, 24(7): 693]
- [8] Ma Jianli, Hao Yongqin, Zhong Jingchang, et al. Study on stability of selective oxidation in vertical cavity surface emitting laser. Chinese Lasers, 2007, 34(8): 1055 (in Chinese) [马建立, 郝永芹, 钟景昌, 等. 垂直腔面发射激光器中选择性氧化工艺稳定性研究. 中国激光, 2007, 34(8): 1055]
- [9] Li Ruoyuan, Wang Zhanguo, Xu Bo, et al. Wet oxidation of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ distributed Bragg reflectors. Chinese Journal of Semiconductors, 2005, 26(8): 1519
- [10] Dong Limin, Guo Xia, Qu Hongwei, et al. Study on AlGaAs wet oxidation of different shape mesa structures. Journal of Optoelectronics Laser, 2004, 15(8): 941 (in Chinese) [董立闽, 郭霞, 渠红伟, 等. 不同形状台面的 AlGaAs 湿氮氧化规律研究. 光电子激光, 2004, 15(8): 941]

Rule of Oxidation Rate in Vertical Cavity Surface Emitting Lasers*

Feng Yuan[†], Zhong Jingchang, Hao Yongqin, Zhao Yingjie, Hou Lifeng, and Yao Yanping

(National Key Laboratory of High-Power Semiconductor Lasers, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: This research is based on the selective oxidation experiments under different conditions, in which the microstructure pictures and the component contents of the produced oxide in different depths are obtained. The oxidation rate is mainly controlled by diffusion; therefore, the experimental results are analyzed with the kinetics of thermal diffusion. It shows that the results of mathematical derivation are basically in agreement with the experimental results. Thus it is concluded that the concentration of oxidant is exponentially declined as the depth of oxidation in vertical cavity surface emitting lasers increases.

Key words: VCSEL; selective oxidation; oxidation rate; diffusion rate

PACC: 4255P; 8160C **EEACC:** 4320J; 2550E

Article ID: 0253-4177(2008)12-2412-05

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60676059, 60676025), the Preresearch Fund for the Military Equipment of China, and the Scientific Development Project Foundation of Jilin Province (No. 20080331)

[†] Corresponding author. Email: fengyuan_1224@163.com

Received 2 June 2008, revised manuscript received 20 August 2008

©2008 Chinese Institute of Electronics