

Al_{0.98}Ga_{0.02}As 的湿法氧化规律*

董立闽 郭 霞 渠红伟 杜金玉 邹德恕 廉 鹏 邓 军 徐遵图 沈光地

(北京工业大学电子信息与控制工程学院, 北京市光电子技术实验室, 北京 100022)

摘要: 为实现精确控制 VCSELs 器件中氧化孔的大小, 对 Al_{0.98}Ga_{0.02}As 的湿法氧化规律进行了分析研究. 首先运用一维 Deal-Grove 模型分析了 Al_{0.98}Ga_{0.02}As 条形台面湿法氧化的一般规律, 并在此基础上进一步分析推导, 加以适当的简化, 提出了适用于二维圆形台面的简单氧化模型, 用此模型模拟得到的结果与实验数据十分吻合. 同时, 实验中观察到氧化孔径很小时氧化速率突增的现象. 运用这些规律, 将氧化长度的精度控制在 0.5μm 内, 基本实现了氧化工艺的可控性及可重复性.

关键词: VCSEL; AlGaAs; 湿法氧化

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

中图分类号: TN248.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2005)01-0197-05

1 引言

近年来, AlAs/AlGaAs 湿法氧化技术在垂直腔面发射激光器(VCSELs)中的应用日益普遍. 原因在于利用此项技术形成的氧化孔可作为电流注入窗口, 实现横向的电限制; 且氧化孔中形成的绝缘氧化膜(Al_xO_y)的低折射率(约 1.5), 可产生较大的折射率差, 实现横向的光限制; 同时, 氧化使腔体积(或模式体积)减小, 提高了自发发射对激励模式的耦合, 提高了量子效率, 从而可获得极低阈值电流/电压和较高的功率转换效率, 极大改善了 VCSELs 器件的特性^[1]. 目前, AlAs/AlGaAs 湿法氧化技术越来越多地受到了国内外专家的重视.

氧化物限制型 VCSELs 中, 氧化孔径的大小直接影响器件的诸多特性, 如阈值电流、微分电阻、模式特性等, 因此器件制备过程中最关键的是实现氧化工艺的可控性及可重复性. 本文详细介绍了氧化实验中得到的一般氧化规律及各种实验现象, 计算得到了适合我们工艺的二维圆形台面的简单氧化模型, 实现了氧化工艺的可控性及可重复性, 氧化长度的控制精度可达 0.5μm.

2 实验

本实验样品由低压金属有机化学气相沉积(LP-MOCVD)系统制备, 样品生长结构如图 1 所示, 在 n-(100)GaAs 衬底上生长 60nm 的 p-Al_{0.98}Ga_{0.02}As, 然后再覆盖 50nm 的 p-GaAs 层. 氧化前先通过光刻及化学腐蚀暴露要氧化的 Al_{0.98}Ga_{0.02}As 层的侧面, 清洗后放入氧化炉内氧化. 湿法氧化实验装置如图 2 所示, 主要由氧化炉、鼓泡器及氮气瓶三部分构成. 氧化时, 流量为 1L/min 的 N₂ 经过鼓泡器携带 95 水汽通入 400~500 高温的氧化炉中对样品进行侧向氧化. 氧化后, 取出样品放在显微镜下观察, 氧化与未氧化部分因折射率不同, 颜色有明显差别, 故可在显微镜下利用测距目镜读出横向氧化的长度^[2].

GaAs 层	50nm
Al _{0.98} Ga _{0.02} As	60nm
GaAs 衬底(100)	

图 1 样品生长结构

Fig. 1 Growth structure of the sample

*国家自然科学基金(批准号:60276033 和 69889601), 国家高技术研究发展计划(批准号:2002AA312070), 国家重点基础研究发展规划(批准号:G20000683-02), 北京市自然科学基金(批准号:4021001)资助项目

董立闽 女, 1975 年出生, 硕士研究生, 从事垂直腔面发射激光器的研究.

2003-12-23 收到, 2004-02-27 定稿

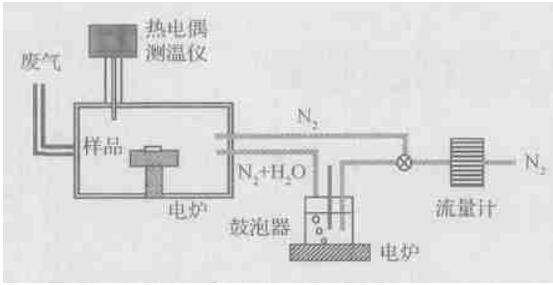


图 2 氧化系统示意图

Fig. 2 System of the oxidation

影响氧化速率的因素很多,对材料生长而言,除 Al 组分对氧化速率影响较大外,氧化层厚度的变化也对氧化速率有一定的影响,必须严格保证氧化层中 Al 组分的一致性及层厚度的均匀性^[3]. 样品生长的均匀度可达 0.3% 以上,实验中从相邻位置选取样品,保证了样品的一致性及均匀性较好. 对工艺过程而言,氧化速率与平衡时氧化炉内的氧化剂分子浓度有关,该浓度由炉温度、N₂ 流量、鼓泡器内水温等因素决定. 为保证这几个因素的稳定,我们利用热电偶监控,实现炉温及鼓泡器内水温的变化量在 ±1 以内;同时利用质量流控制器实现 N₂ 流量的严格一致,基本实现了氧化的可重复性. 在获得稳定的工艺条件后,首先采用条形结构,利用一维 Deal-Grove 模型进行理论及实验分析对比,结果相当吻合. 但实际的 VCSELs 二维器件的氧化实验结果表明一维 Deal-Grove 模型不再适用,为此我们提出了适合于圆形台面的二维氧化模型,该模型不仅与实验结果完全吻合,而且比 Koley 提出的模型更为简单实用. 该二维氧化模型成功地指导了我们的实验工作,实现了氧化的可控性,最终实现氧化长度的控制精度在 0.5μm 以内.

3 结果与分析

3.1 一维氧化的一般规律

在一维氧化规律的研究中,采用条形台面结构,并利用描述 Si 氧化规律的经典一维 Deal-Grove 氧化模型来描述 Al_{0.98}Ga_{0.02}As 的氧化过程^[4],氧化模型如图 3 所示,一般将氧化过程分为以下四个部分:

- (1) 氧化剂(即 H₂O)从气相内部运输到气体-氧化物界面;
- (2) 氧化剂通过已氧化区域扩散至 Al₂O₃-

Al_{0.98}Ga_{0.02}As 界面;

(3) 在 Al₂O₃-Al_{0.98}Ga_{0.02}As 交界处发生化学反应: 2AlAs + 6H₂O = Al₂O₃ + As₂O₃ + 6H₂, 形成新的 Al₂O₃;

(4) 生成的气态氧化产物扩散出氧化层.

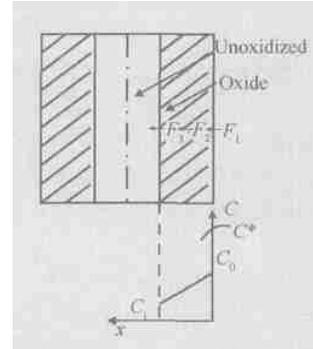


图 3 条形台面氧化模型

Fig. 3 Schematic illustration of the oxidation process of a stripe mesa

由于最后形成的 Al₂O₃ 氧化层为多孔结构,氧化生成的挥发性产物很容易逸出,故假设第(4)步对氧化速率没有影响. 模型中 F₁, F₂, F₃ 分别对应的是氧化物与周围环境交界处、已氧化区域和已氧化与未氧化区域交界处的氧化剂流量密度; C*, C₀, C₁ 分别对应的是氧化剂平衡浓度、台边缘处氧化剂浓度和 Al₂O₃-AlGaAs 交界处的氧化剂浓度; 并设 C(x) 为已氧化区域内的氧化剂浓度分布.

不计氧化初期,稳态情况下三步中的氧化剂流量相等. 即:

$$F_1 = h(C^* - C_0) \quad (1)$$

$$F_2 = -D \frac{dC(x)}{dx} \quad (2)$$

$$F_3 = kC_1 \quad (3)$$

$$F_1 = F_2 = F_3 \quad (4)$$

其中 h 为气态传输系数; k 为氧化反应速率常数; D 为扩散常数.

一维氧化模型中,设 $dF_2/dx = 0$, 即 $F_2 = D \times \frac{C_0 - C_1}{x}$. 推出氧化时间与氧化长度间关系为:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{F_2}{N_1} = \frac{kC^*}{N_1} \times \frac{1}{1 + \frac{k}{h} + \frac{k}{D}x} \quad (5)$$

其中 N₁ 为已氧化区域中单位体积内的氧化剂分子数.

设初始氧化长度为 0, 积分得:

$$Bt = Ax + x^2$$

$$A = 2D \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{h} \right), \quad B = 2DC^*/N_1 \quad (6)$$

式中 x 为氧化长度; t 为氧化时间. B 与氧化剂通过氧化层的扩散常数相关, B/A 与氧化反应速率及氧化界面处氧化剂供给速率有关. 可以推出, 较短时间内氧化长度随时间线性变化, 是由氧化反应速率限制的过程, 与氧化剂在氧化物中的运输过程无关; 较长时间后, 氧化长度随时间呈抛物线变化, 是受氧化剂在氧化物中的扩散限制的过程^[5], 如图 4 所示, 图中实线为按此模型拟合结果, 各点为我们的实验数据, 可以看到, 实验数据与此模型吻合较好.

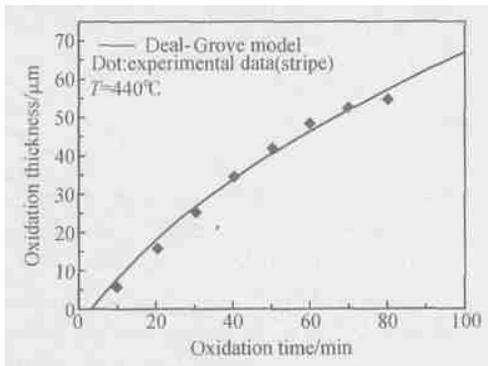


图 4 条形台面氧化厚度与时间的关系

Fig. 4 Oxidation thickness versus oxidation time for stripe mesa

3.2 二维圆形台面的氧化规律

在实际的 VCSELs 制备中, 一般采用的是圆台结构, 在它的氧化过程中, 我们发现实际的氧化长度与一维 Deal-Grove 模型计算值有所偏差, 如图 5 中间的虚线所示. 依照一维 Deal-Grove 模型估算出的圆形台面氧化长度比实际的氧化长度要小, 若按估

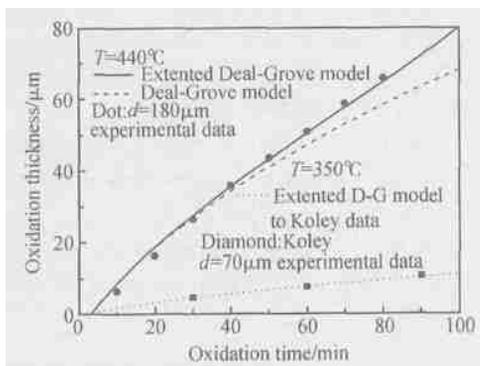


图 5 圆形台面氧化厚度与时间的关系

Fig. 5 Oxidation thickness versus oxidation time for cylindrical mesa

算值进行氧化会造成氧化孔径过小, 严重时甚至会造成氧化孔穿透, 显然此时一维模型不再适用.

我们又选取了 Koley 的二维圆台氧化模型^[6]:

$$Bt = x^2/2 + (A + R_0)x + 2(D/h)x(1 - x/R_0) + (R_0 - x)^2 \ln(1 - x/R_0) \quad (7)$$

但此公式形式复杂, 参数多, 使用很不方便. 我们希望能得到更方便实用的氧化模型, 为此通过一系列分析, 在一维 Deal-Grove 模型的基础上进行改进, 得到了适合于圆形台面的简单二维模型, 并指出其优越性.

分析数据表明, 圆形台面与条形台面在氧化时间较短时氧化速率基本一致, 也就是说二者在 Al₂O₃-AlGaAs 交界处的氧化反应速率应相同; 氧化时间较长时, 氧化速率差别明显变大, 认为是由于不同台面情况下氧化剂在氧化物中的扩散分别满足不同的条件引起. 如图 6 所示, 对于二维的圆形台面, 传统的一维 Deal-Grove 模型中的 (2) 式, 应为 $F_2 = -D \nabla C$, 且满足 $\nabla F_2 = 0$, 则有:

$$\nabla^2 C(r) = \frac{1}{r} \times \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C(r)}{\partial r} \right) = 0$$

推出:

$$F_2 = -D \frac{dC(x)}{dx} = D \frac{C_0 - C_i}{(R - x) \ln \frac{R}{R - x}}$$

其中 $r = R - x$, R 为圆台半径. 稳态下应满足:

$$(F_1 dS)_R = (F_2 dS)_{(R-x)} = (F_3 dS)_{(R-x)} \quad (8)$$

推出氧化长度与氧化时间的关系满足:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{kC^*}{N_1} \times \frac{1}{1 + \frac{k}{h} \times \frac{R-x}{R} + \frac{k}{D} (R-x) \ln \frac{R}{R-x}} \quad (9)$$

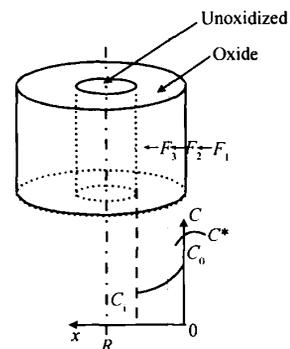


图 6 圆形台面氧化模型

Fig. 6 Schematic illustration of the oxidation process of a cylindrical mesa

考虑到气态氧化剂扩散速度极快,440 下,气态传输系数 h 为反应速率常数 k 的 8.5 ± 1.3 倍^[7],故(5),(9)式中的 $\frac{k}{h}$ 与 $\frac{k}{h} \times \frac{R-x}{R}$ 项对全式影响很小,可以省去此项,为与一维 Deal-Grove 模型比较,我们仅忽略二者之间的区别.将(9)式化简后积分,得到了适于圆台情况的氧化长度与氧化时间的关系式:

$$Bt = Ax - \frac{(R-x)^2 \left[1 + 2 \ln \left(\frac{R}{R-x} \right) \right]}{2} + \frac{R^2}{2} \quad (10)$$

本模型与一维 Deal-Grove 模型相比,参数 A, B 的意义及数值均相同,只是对受扩散限制时起主要作用的原 x^2 项有所修正;与 Koley 模型相比,公式形式简单,计算量小,对各参数的研究方便.虽然推导过程中作了一定的简化,但由此带来的误差很小.我们在相同氧化条件下,先用条形台面实验数据按一维 Deal-Grove 模型拟合出参数 A 与 B ,然后代入(10)式,得到圆形台面氧化拟合曲线,再将拟合曲线与圆台氧化实验数据相对照,结果吻合得相当好,如图 5 中实线所示.又将 Koley 在 350 下的实验数据代入我们的模型,也得到较好的结果,如图 5 中最下方的点线所示,其中方点为 Koley 的实验数据点.只是 Koley 选取的参数 A, B 的值不合适,计算后认为应选取 $A = 9.2 \mu\text{m}, B = 2.16 \mu\text{m}^2/\text{min}$.

3.3 小氧化孔径效应

实验中我们发现当氧化孔径小到一定程度后,氧化速率会出现猛增现象.氧化时间较短,仍受反应速率限制时,只有当氧化孔径小至 $4 \mu\text{m}$ 左右后,才会出现氧化长度比预计值猛增约 $0.5 \mu\text{m}$ 的现象,有一定的规律性.而氧化时间较长,已受扩散速率限制后,氧化孔径还有十几微米,氧化长度就出现猛增,且幅度达到数微米,此时难以实现精确控制氧化孔径.但因一般工艺中氧化时间都较短,均处于受反应速率限制的区域,只要在实现小至 $4 \mu\text{m}$ 左右的氧化孔径时,预先考虑了这一影响就可避免,故对我们的工艺影响不大.这一现象在 Marek 的实验研究中也曾出现^[8],出现这种情况的原因还有待于进一步的

研究.

4 总结

通过研究一维条形结构、二维圆形结构的 $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ 层氧化规律,推导出简单实用的二维圆形台面的氧化模型,同时发现了实验中氧化孔径较小时氧化速率猛增的现象.实现了 VCSELs 研制过程中氧化孔尺寸的精确控制,为以后进一步完善 VCSELs 的性能,实现高产量奠定了基础.

致谢 感谢北京工业大学光电子实验室的韩金茹、王冬凤、王学忠等老师及 MOCVD 组的实验技术人员在研究中的大力支持.

参考文献

- [1] Shin J H, Han H Y, Lee Y H. Very small oxide-confined vertical microcavity lasers with high-contrast $\text{AlGaAs-Al}_x\text{O}_y$ mirrors. *IEEE Photonics Technol Lett*, 1998, 10: 754
- [2] Huang Jing, Guo Xia, Qu Hongwei, et al. Study on $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ selective wet oxidation. *Infrared and Laser Engineering*, 2003, 32(6): 647 (in Chinese) [黄静,郭霞,渠红伟,等. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 选择性湿法氧化技术的研究. *红外与激光工程*, 2003, 32(6): 647]
- [3] Chopuette K D, Geib K M, Ashby C I H, et al. Advances in selective wet oxidation of AlGaAs alloys. *J Special Topics Quantum Electron*, 1997, 3: 916
- [4] Deal B E, Grove A S. General relationship for the thermal oxidation of silicon. *J Appl Phys*, 1965, 36: 3770
- [5] 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]
- [6] Koley B, Dagenais M, Jin R, et al. Kinetics of growth of AlAs oxide in selectively oxidized vertical cavity surface emitting lasers. *J Appl Phys*, 1997, 82(9): 4586
- [7] Cich M J, Zhao R, Anderson E H, et al. Influence of gas transport on the oxidation rate of aluminum arsenide. *J Appl Phys*, 2002, 91(1): 121
- [8] Osinski M, Svimonishvili T, Smolyakov G A, et al. Simple theory of steam oxidation of AlAs. *Proceedings of the SPIE*, 2000, 3896: 534

Study on $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ Wet Oxidation *

Dong Limin , Guo Xia , Qu Hongwei , Du Jinyu , Zou Deshu , Lian Peng , Deng Jun ,
Xu Zuntu , and Shen Guangdi

(Institute of Electronic Information and Engineering , Beijing University of Technology ,
Beijing Optoelectronic Technology Laboratory , Beijing 100022 , China)

Abstract : The kinetics of $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ wet oxidation process is investigated in cylindrically symmetric mesa structure. Firstly, the classic Deal-Grove model is used to analyze the oxidation of 1D structure, then is extended to a novel model which suits 2D cylindrical structure. The simulated data using the novel formulation is in close agreement with the experiment data. A rapid increase in oxidation rate when the unoxidized region becomes very small is mentioned. The precision of the oxidized thickness could be controlled under $0.5\mu\text{m}$.

Key words : VCSEL ; AlGaAs ; wet oxidation

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

Article ID : 0253-4177(2005)01-0197-05

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. 60276033 ,69889601) ,National High Technology Research and Development Program of China (No. 2002AA312070) ,State Key Development Program for Basic Research of China (No. G20000683-02) ,Natural Science Foundation of Beijing (No. 4021001)

Dong Limin female ,was born in 1975 ,master candidate. She is engaged in the research on the vertical-cavity-surface-emitting-lasers (VCSELs) .

Received 23 December 2003 ,revised manuscript received 27 February 2004

©2005 Chinese Institute of Electronics