

Al_xGa_{1-x}As/GaAs 多层异质材料中 Al_xGa_{1-x}As 层氧化特性的实验研究

康学军 林世鸣 高俊华 廖奇为 朱家廉 王红杰 张春晖 王启明

(中国科学院半导体研究所 集成光电子学国家重点联合实验室 北京 100083)

摘要 本文报道了 Al_xGa_{1-x}As/GaAs 多层异质外延材料中高 Al 组份的 Al_xGa_{1-x}As 层在 400 ~ 500°C 与水汽(携带气体为 N₂)发生化学反应的氧化特性。其氧化反应是沿着 Al_xGa_{1-x}As 层从其刻蚀出的台面边界开始横向进行的。Al_xGa_{1-x}As 层的氧化速度与 Al_xGa_{1-x}As 中 x 值、层厚、水汽通量、氧化温度等 4 个因素有关;根据不同温度下 AlAs 层氧化反应速度常数,计算出了一定厚度 AlAs 层与水汽发生化学反应的活化能。

PACC: 4255P, 6855; EEACC: 2890, 0520, 4320J

1 引言

Al_xGa_{1-x}As 是非常重要的 III-V 族半导体材料,在多种半导体光电子器件如半导体激光器、探测器中有着广泛的应用。但因 Al_xGa_{1-x}As 中 Al 组分的存在,使 Al_xGa_{1-x}As 在一定条件下容易发生氧化,尤其是当 Al 组分含量较高时,Al_xGa_{1-x}As 更容易发生氧化。这对结构中含有 Al_xGa_{1-x}As 层的某些器件的性能可能产生不利影响。如边发射半导体激光器在通过解理形成 F-P 腔面的同时,Al_xGa_{1-x}As 层端面同时也暴露出来而氧化。但另一方面,由于 Al_xGa_{1-x}As 氧化后生成的 Al_xO_y 为绝缘层,并且在一定条件下生成的 Al_xO_y 层化学性质是稳定的,因而产生了将氧化的 Al_xGa_{1-x}As 层应用于器件设计的构想。例如近来利用湿法氧化工艺将 Al_xGa_{1-x}As 层氧化为化学性质稳定的 Al_xO_y 层,并由 Al_xO_y 层作为 GaAs/AlGaAs 和 GaAs/InGaAs 系列垂直腔面发射激光器(VCSELs)器件结构中的电绝缘层而构成其电流注入口,研制出了性能优异的 VCSELs,引起人们对 Al_xGa_{1-x}As 氧化特性的广泛关注^[1,2]。实验发现,当氧化沿着夹在 Al_xGa_{1-x}As/GaAs 多层异质外延材料中的 Al_xGa_{1-x}As 层横向进行时,Al_xGa_{1-x}As 层氧化速度与 Al 组分有关,即高 Al 组分的 Al_xGa_{1-x}As 层氧化速度快,低 Al 组分的 Al_xGa_{1-x}As 层氧化速度慢;Al_xGa_{1-x}As 层厚度对氧化速度也有影响,层越厚氧化速度越快;此外温度对氧化速度也有明显影响,温度越高氧化速度越快^[3~5]。我们在应用 AlAs 湿法氧化工艺成功地研制出 GaAs/AlGaAs VCSEL 的同时,对

康学军 男,1963 年生,博士研究生,从事专业:半导体光电子学

林世鸣 男,1945 年生,研究员,从事专业:半导体光电子学

王启明 男,1933 年生,研究员,中国科学院院士,从事专业:半导体光电子学

1997 年 3 月 13 日收到初稿,1997 年 4 月 23 日收到修改稿

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 多层异质材料中的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 层的氧化过程在实验上进行了深入研究, 除得到了参考文献中报道的关于 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 层的氧化速度与 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 层厚、氧化温度、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中 Al 组分有关的相同结果外, 我们根据不同温度下 AlAs 层氧化速度常数, 计算出了 AlAs 与 H_2O 发生化学反应的活化能, 并在实验中发现气流量对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 层的氧化速度也有显著影响, 得到了一定条件下气流量影响氧化速度的实验结果, 这一实验结果对于 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 氧化均匀性的控制、制备高质量的 Al_xO_y 层具有重要意义.

2 实验与讨论

2.1 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 层厚对氧化过程的影响

实验表明, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 多层异质外延材料中的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 层的厚度 d 对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的氧化速度有显著影响, 层越厚氧化速度越快. 实验样品是用 MBE 生长的多层 $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$, 表面层为 GaAs . 用 $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 5$ 溶液在外延片表面腐蚀出 $100\mu\text{m}$ 宽的条形台面, 腐蚀深度以台侧露出 AlAs 层的边界为宜, 将样品置于氧化炉中, 用 N_2 气携带 90°C 水通入炉中, 在 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 温度条件下, AlAs 与 H_2O 发生化学反应, 反应沿着 AlAs 层从边界开始横向向内进行. 从反应后的样片表面可用光学显微镜观察 AlAs 层反应的宽度. 因为 AlAs 反应后变为 Al_xO_y , 在样片表面可观察到发生化学反应部位的颜色发生了变化, 从图 1 中的照片可看到, 条形台上表面从两边向中间均匀形成两条深颜色的区域, 这是已氧化的区域; 而中间浅颜色的区域未氧化.

图 2 是 AlAs 层厚度不同的两个 AlAs/GaAs 多层异质外延材料样品在 400°C 条件下的氧化曲线. 1# 样品中 AlAs 层厚为 72.5nm , 2# 样品 AlAs 层厚为 400nm . 由实验结果可见, AlAs 层越厚, 则其氧化速度越快. 1# 样品的氧化速度为 $1.8\mu\text{m}/\text{min}$, 2# 样品的氧化速度为 $3.0\mu\text{m}/\text{min}$.

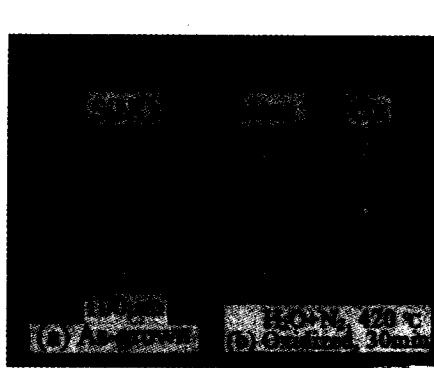


图 1 AlAs/GaAs 多层异质外延片条型台面氧化前后光学显微镜照片
(a) 氧化前照片; (b) 氧化后照片, 条宽为 $100\mu\text{m}$.

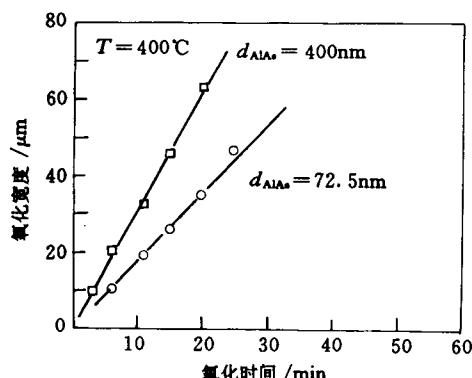


图 2 400nm 和 72.5nm 厚 AlAs 层在 400°C 时横向氧化宽度与时间关系曲线

由图 2 可见, 400nm 和 72.5nm 厚的 AlAs 在 400°C 时氧化的线性都很好. 这一特性使 AlAs 的氧化工艺能够方便地应用于器件的制造过程中.

2.2 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中 Al 组分 x 值对氧化速度的影响

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中 Al 组分 x 值对其氧化速度的影响很大。实验结果见图 3。图中给出了厚度为 50nm 的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的不同值 x 与氧化速度的关系。由图 3 可见,对于 $0.84 \leq x \leq 1$ 的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 层来说,其氧化具有很好的选择性,即高 Al 组分的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 氧化速度快,氧化选择比 C 可定义为: $C = \text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 层的氧化速度 / AlAs 层的氧化速度。从图 3 中可得,当 $x = 0.96$ 时, $C = 10$; $x = 0.88$ 时, $C = 100$ 。在设计器件结构时,可充分利用 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 氧化良好的选择性。

2.3 温度对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 氧化速度的影响

用 MBE 生长的 AlAs/GaAs ($72.5\text{nm}/61\text{nm}$) 多层异质结构材料在不同温度下对 AlAs 层进行氧化,实验结果见图 4。不同温度下 AlAs 层的氧化速度差别很大,但不同温度下氧化宽度与氧化时间的关系基本是线性的。

由表 1 中数据作 $\ln k \sim 1/T$ (k 为反应速度常数) 曲线,见图 5。由图 5 可见 $\ln k \sim 1/T$ 为较好的线性关系,这表明 AlAs 与 H_2O 的化学反应过程满足 Arrhenius 定律,即如下关系式:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + C_0 \quad (1)$$

式中 k 为反应速度常数; E_a 为 AlAs 反应的活化能; R 为普适气体常数; T 为反应温度; C_0 为与 AlAs 反应过程有关的常数。图 5 中直线的斜率等于 -5.5×10^3 , 即 $-E_a/R = -5.5 \times 10^3$, 计算可得: $E_a = 45.7 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$; 取 $1/T = 1.30 \times 10^{-3}$, $\ln k$

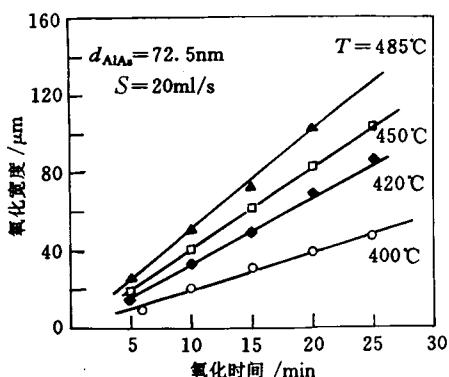


图 4 不同温度下 $\text{AlAs}(72.5\text{nm})$ 层的氧化宽度与氧化时间关系曲线

$= 1.86$, 代入(1)式中可得 $C_0 = 9.01$, 最后得出 72.5nm 厚的 AlAs 层反应速度与温度的具体关系式为:

$$\ln k = 5.5 \times 10^3 \frac{1}{T} + 9.01 \quad (2)$$

表 1 温度 T 、速度常数 k 实验数据

T/K	673	693	723	758
$T^{-1}/\text{K}^{-1} \times 10^{-3}$	1.49	1.44	1.38	1.32
$k/(\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1})$	2.0	3.4	4.15	5.5
$\ln k$	0.693	1.22	1.42	1.70

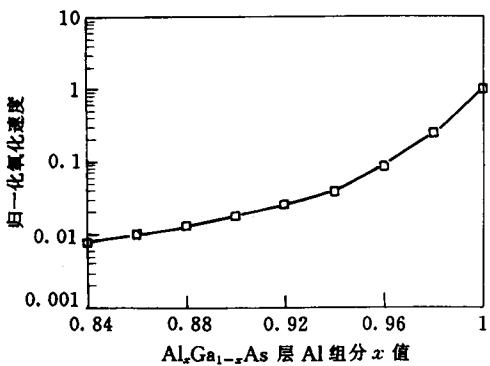


图 5 $\ln k \sim 1/T$ 曲线

由(2)式可计算 400~500℃间任一温度的反应速度,例如 $T=440^\circ\text{C}$ 时, $k=3.65\mu\text{m}/\text{min}$.

2.4 气流量对 AlAs 层氧化速度的影响

用 MBE 生长的 AlAs 层(72.5nm, 夹在 61nm 的 GaAs 层之间)在 420℃、不同气流量条件下进行氧化, 得到的实验曲线见图 6。气流量小时, 氧化速度慢, 随着气流量增加, 氧化速度随之上升, 气流量增加到一定值后, 氧化速度达到饱和。这是因为 AlAs 与 H₂O 发生的反应是在固相的 AlAs 与沿反应后的 AlAs 层输运进来的 H₂O 在 AlAs 界面进行的, 在气流量小时, AlAs 氧化速度决定于 H₂O 到达 AlAs 界面处的质量, 即与携带气体的浓度有关。从图 6 的实验曲线看, ab 段的氧化速度与气流量成正比, 即为一级反应过程, 该过程是质量输运控制过程。但当气流量足够大时, AlAs 与 H₂O 的反应速度决定了氧化速度, 因为反应速度的大小只取决于温度的变化, 因此再增加气流量并不会增加氧化速度, 图 6 中 bc 段氧化速度不随气流量增加而变化, 即 bc 段是零级反应, 该过程是反应限制过程。因此, 在应用 AlAs 的氧化性质制备器件时, 若要使氧化速度稳定, 气流量应选在饱和值以上, 即对应图 6 中的 bc 段内的某一点。

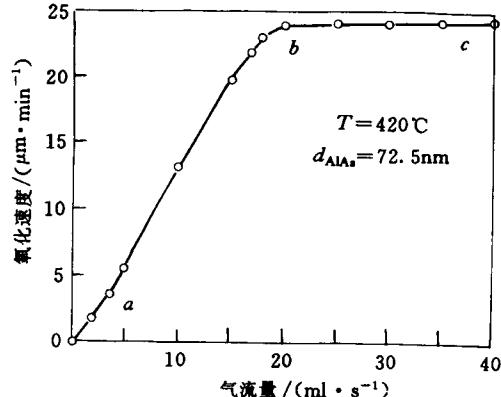


图 6 AlAs 层氧化速度与气流量关系曲线
AlAs 层厚 72.5nm, 氧化温度为 420℃。

程是反应限制过程。因此, 在应用 AlAs 的氧化性质制备器件时, 若要使氧化速度稳定, 气流量应选在饱和值以上, 即对应图 6 中的 bc 段内的某一点。

3 结论

通过对 Al_xGa_{1-x}As/GaAs 多层异质外延材料氧化特性的实验研究, 可知反应是沿着 Al_xGa_{1-x}As 层从其边界开始横向向内进行的; 以下各因素, 即: (1) Al_xGa_{1-x}As 层中 x 值; (2) Al_xGa_{1-x}As 层厚度; (3) 氧化温度; (4) 气流量, 都对 Al_xGa_{1-x}As 的氧化过程有影响, 文中给出了相应的实验结果; 并根据不同温度下 AlAs 层氧化速度常数, 计算出了 AlAs 与 H₂O 发生化学反应的活化能。由于以上 4 个因素都对 Al_xGa_{1-x}As 氧化过程有影响, 因此在器件设计和制备过程中应用 Al_xGa_{1-x}As 氧化特性时, 应当综合考虑各个因素, 制定出最佳氧化条件。

参 考 文 献

- [1] J. M. Dallesasse, N. Holonyak *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 1990, **57**(26): 2844~2846.
- [2] K. D. Choquette, R. P. Schneider *et al.*, *Electron. Lett.*, 1994, **30**(24): 2043~2045.
- [3] A. R. Sugg, E. I. Chen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**(11): 1259~1260.
- [4] J. M. Dallesasse, N. El-Zein, N. Holonyak *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1990, **68**(5): 2235~2236.
- [5] K. D. Choquette, K. L. Lear *et al.*, *IEEE Photonics Technol. Lett.*, 1995, **7**(11): 1237~1239.

Oxidation Characteristics of Al_xGa_{1-x}As Layer Sandwiched Between Al_xGa_{1-x}As/GaAs Multiple-layer Heterostructures

Kang Xuejun, Lin Shiming, Gao Junhua, Liao Qiwei, Zhu Jialian
Wang Hongjie, Zhang Chunhui and Wang Qiming

(State Key Lab. on Integrated Optoelectronics, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

Received 13 March 1997, revised manuscript received 23 April 1997

Abstract We report the oxidation characteristics of high Al composition Al_xGa_{1-x}As layer contained in the Al_xGa_{1-x}As/GaAs multiple-layer heterostructures, by reaction with H₂O vapor (N₂ carrier gas) at temperature 400~500°C. The oxidation proceeds laterally in the Al_xGa_{1-x}As layer from the chemically etched mesa edge. The oxidation rate of Al_xGa_{1-x}As layer is related to the Al composition, the thickness of Al_xGa_{1-x}As layer, the reaction temperature, and the carrier gas flow. According to the reaction rate at different temperatures, we calculate the activation energy of AlAs reacting with H₂O vapor.

PACC: 4255P, 6855; EEACC: 2890, 0520, 4320J