

# 掩埋结构激光器的生长研究

杨国文 肖建伟 徐遵图

徐俊英 张敬明 陈良惠

中国科学院半导体研究所,集成光电子学国家联合实验室,北京 100083

(1992年3月11日收到;1992年6月29日收到修改稿)

本文对 GaAs/GaAlAs 系掩埋结构的外延生长工艺进行了十分细致的研究,并就生长特性和生长形貌等作了较全面的分析。将此外延生长技术运用于体材料结构或量子阱结构的一次外延片,均获得了具有极低阈值,性能优越的半导体激光器件。

PACC: 4255P, 7340L, 8115L

## 一、引言

掩埋异质结构激光器(BH)由于其本身结构的特点,如折射率导引波导机制以及可以做得比较窄的有源条宽( $\sim 2\mu\text{m}$ ),因而具有波导模式稳定、阈值电流低、准对称的光束分布等一系列优点。也正因为这些优越的特性,使得掩埋结构激光器的发展倍受各国同行的重视。早在 1974 年,国外就开始出现该类结构的报道<sup>[1]</sup>,并逐渐得到了广泛的应用<sup>[2-6]</sup>。而在国内,对 AlGaAs 系的掩埋结构生长则很少有十分深入的研究,文献报道也很少<sup>[7]</sup>。作为获得极低阈值的重要技术途径,研究和发展掩埋条形结构的激光器具有十分重要的实际意义。

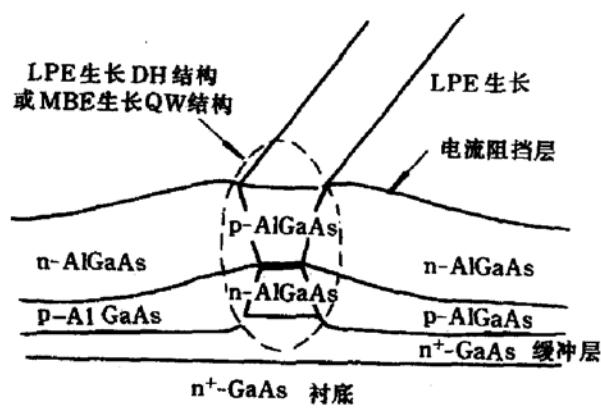


图 1 掩埋异质结构示意图

图 1 给出了掩埋异质结构的示意图,获得这种结构需要进行两次外延,即:一次外延生长出体材料结构或量子阱结构的外延片,这可通过液相外延、分子束外延或金属有机化合物气相沉积等生长手段获得;二次外延则是在对上述外延片加工具有一定图形结构的非平面衬底上进行外延再生长,主要采用液相外延生长技术。该图形一般是周期为  $300\mu\text{m}$  的窄倒台面条形结构,在其台面的两侧依次生长 P-AlGaAs 和 N-AlGaAs 即可形成电流阻挡结,实现电流注入的横向控制。下面对外延工艺、衬底的制备以及二次生长等几个方面分别予以阐述。

## 二、实验研究

### 1. 液相外延系统及工艺

我们采用国产设备建立了一套 AlGaAs 系的液相外延系统。其主要组件是一个石墨多室挤压舟,一个能够抽高真空(机械泵+分子泵)和供给高纯 H<sub>2</sub> 保护气氛的石英管生长室,一套水平的加热炉及其控制系统,一套装源的操作箱系统。

石墨舟采用改进的新型挤压式结构,这种舟的优点是结构致密而平滑,通过狭缝而挤压下来的溶液有一种过滤作用,母液新鲜,与衬底湿润性好,易生长出表面光亮、层厚均匀的外延片,这种舟还可充分刮去母液而不损伤外延层。

对系统进行测试分析得到其主要性能指标为:

本底浓度: <8×10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>

H<sub>2</sub> 入口露点: -84℃ (0.276ppm)

H<sub>2</sub> 出口露点: -70℃ (2.584ppm)

恒温区长度: >20cm

恒温稳定性: 850℃ ± 0.25℃ (>3h)

为了便于三元 AlGaAs 材料生长层厚和速度的控制,我们对其作了具体数值计算。

D. Dutartre<sup>[8]</sup>等人对一维扩散限制模型的数学模拟结果为:

$$d_{\text{AlGaAs}}(t) = \frac{2}{m_{\text{As}} C_{\text{As}}^{\text{s}}} \sqrt{\frac{D_{\text{As}}}{\pi}} (\Delta T \cdot t^{\frac{1}{2}} + \frac{2}{3} R \cdot t^{\frac{3}{2}}) \cdot q(x), \quad (1)$$

其中  $q(x) = d_{\text{AlGaAs}}/d_{\text{GaAs}} = 1 - 2.67x + 5.82x^2 - 6.30x^3 + 2.20x^4$  ( $0 \leq x \leq 0.88$ ) ;  $m_{\text{As}}$  为液相线斜率, 定义为  $m_{\text{As}} = dT/dC_{\text{As}}^{\text{l}}$ ,  $C_{\text{As}}^{\text{l}}$  为溶液中单位体积的 As 原子数;  $C_{\text{As}}^{\text{s}}$  为 As 在晶体中的浓度;  $R$  为降温速率( $-dT/dt$ );  $\Delta T$  为初始过冷度;  $D_{\text{As}}$  为温度  $T$  时 As 原子的扩散系数。

800℃时,取  $m_{\text{As}} = 40^\circ\text{C/atm}\%$ ,  $D_{\text{As}} = 4.0 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s, 得到:

$$d_{\text{AlGaAs}}(t) = 0.336(\Delta T \cdot t^{\frac{1}{2}} + \frac{2}{3} R \cdot t^{\frac{3}{2}}) \cdot q(x). \quad (2)$$

单位分别为:  $d$ (μm);  $R$ (℃/分);  $t$ (分)。

图 2 给出了 Al 组分为 0.35 时的计算结果。

对于液相外延,在非平面衬底上的生长,其成核驱动力不仅与溶液的过饱和度有关,而且还强烈地与表面几何形状特征有关。表面曲率直接联系着固体化学势的变化。为了保持平衡,固体化学势变化要用溶液的化学势变化来匹配<sup>[9]</sup>:

$$\frac{\Delta c}{c_0} = \frac{2\gamma V_m}{kT} \cdot \frac{1}{R}. \quad (3)$$

其中  $\gamma$  为表面张力,  $V_m$  为晶体克分子体积,  $R$  为曲率半径(可正可负),  $c_0$  为给定的溶质浓度,  $\Delta c$  为溶质浓度的变化。该式的定性变化示于图 3 中,这表明,在固定温度  $T_1$  下,对平面衬底来说,溶液里的溶质浓度  $c_0$  是不变的,但对非平面衬底,则弯曲处的溶质浓度要变化  $\Delta c$ 。在凸处曲率  $R$  为正,  $\Delta c$  为正,平衡温度  $T$  将下降  $\Delta T$ ,若过冷度不够大时,此处

易被回熔；反之对于凹处则  $R$  为负，平衡温度将上升  $\Delta T$ ，其生长速率相对于平面处要快。这对于非平面衬底的生长是非常重要的。

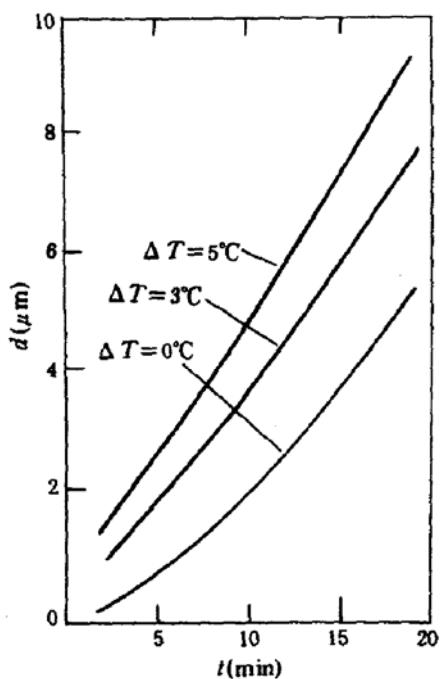


图 2 理论计算的  $d \sim t$  关系曲线

$x = 0.35, R = 0.55^\circ\text{C}/\text{分}, T = 800^\circ\text{C}$

## 2. 非平面衬底的制备

由于二次外延生长是在表面上已制备出具有微小倒台面图形的非平面衬底上进行的，因而衬底的制备质量，如图形的完整性、洁净度等是影响二次外延生长质量的重要因素。尤其是 AlGaAs 材料中 Al 极易氧化和沾污的特点，使得其衬底的制备显得更为重要。

首先在光刻之前，应对一次外延片进行去油和超声清洗。然后采用典型的光刻技术，并通过严格规范化光刻工艺，使得制备的光刻条重复可控，以便于台条腐蚀工艺的精确控制，在显微镜下观察到，光刻条的边缘笔直整齐，粘附牢固，实现了良好的掩蔽作用。

我们采用硫酸系或磷酸系典型的 GaAs/GaAlAs 腐蚀液，通过优化腐蚀条件和溶液的配比，获得了所期望的图形，腐蚀出的台条边缘整齐，线条平直，整个腐蚀平面光滑洁净。考虑到侧蚀的影响，应适当选择光刻条宽。

根据光刻条的晶向不同，由慢腐蚀的 {111}Ga 面形成的台面形状可能是平滑倾斜的正梯形结构，也可能是具有窄腰的倒梯形结构，由于后者的截面更接近矩形，且有源条宽也可做得更窄，因此我们一般选用倒梯形台面结构。腰部尺寸大约为  $2\mu\text{m}$  左右。

腐蚀后，采用热的去膜剂将光刻胶去除彻底，若有 GaAs 顶层的还需在去胶后再腐蚀适当时间以去掉顶层，最后用去离子水冲洗干净并脱水后，随即装入液相外延系统中待进行二次外延生长。

## 3. 外延生长研究与分析

要获得图 1 所示的外延生长结构，最基本的要求就是在台面的两侧及平面区域实现完整的生长，而在台面顶则停止生长。

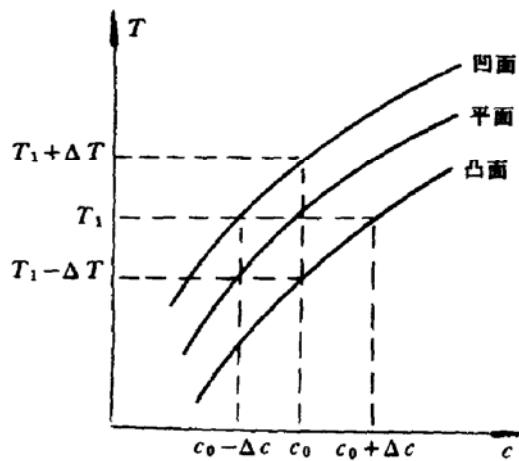


图 3 在温度  $T_1$  附近、平面、凹面

凸面的液相线示意图

最初我们用于二次外延实验的是采用液相外延方法生长的体材料结构外延片,实验过程中发现,在台面顶层为 GaAs 时,生长将完全覆盖台面,而且不论台宽如何,均会出现相似情况,这与四元系 InGaAsP 材料的二次外延生长机制显然是不相同的,它是利用在条宽较窄时,由于台面上 P 的耗散来实现台面上不生长的<sup>[10]</sup>.

实验还发现,在腐蚀停止在 AlGaAs 层时,二次外延的生长形貌非常不规则,如图 4 所示(见图版 I). 这说明在 AlGaAs 上没有实现完整的外延生长. 其原因主要是 Al 很容易与周围气氛中的氧发生反应,氧化的表面将使外延生长时不能很好的与 Ga 熔体浸润,而只能在较大的过冷度驱动下实现局部的或不规则的生长.

利用以上这一特性,我们将台面顶层 GaAs 去掉,并在腐蚀时一直腐蚀到 GaAs 缓冲层或衬底层,则实现了预期的外延结构生长. 值得注意的是在台面的侧面是否也能实现完美的异质外延生长呢? 我们对此也作了仔细的实验研究,并发现只要条件适当,这还是完全可以实现的. 由于台面侧面是化学腐蚀出来的近似垂直面,而对于液相外延来说,不平的或者是象台面侧面这样的垂直面,成核中心密度很高,相对于平坦而光滑的表面更容易外延生长. 因而在条形台的侧面 AlGaAs 上能够实现生长,而在平面的 AlGaAs 上难以外延生长.

另外,我们在对量子阱结构的实验中发现,当限制层的  $x$  值较高时,在其侧面的生长也将变得十分困难. 这可能是由于  $x$  值较高时,侧面的氧化变得非常严重,难以使熔体与其充分浸润,且氧化的表面物质也难以被回熔,从而导致外延生长无法进行. 我们从这样得到的外延片解理观察可以发现,埋层的生长与台条之间有一明显的小间隙.

采用液相外延特有的回熔技术,在生长埋层之前先给予适当的回熔,对于清洁衬底表面,减少界面态,进而提高器件的性能是十分重要的<sup>[4,6]</sup>. 回熔可以有两种办法,一种是将衬底与欠饱和溶液接触,另一种是将饱和平衡溶液与衬底接触后,升高外延炉的温度  $\Delta T$  (0.5—1°C),并保持一段时间. 这里我们采用第一种方法.

在实验中发现,二次外延的生长与回熔均开始于垂直面和水平面的交界处<sup>[11]</sup>,在欠饱和严重或回熔时间太长时,将可能因交界处的过度回熔而使台面漂移掉. 适当选择回熔时间与欠饱和度是回熔技术的关键因素.

对于非平面衬底的二次外延生长,生长溶液的过冷度  $\Delta T$  和降温速率  $\alpha$  是两个重要的参数. 太大会导致生长速度过快,无法精确控制其生长厚度;太小则可能因回熔严重而破坏台面的完整性. 实验中我们采用的过冷度和降温速率分别为 3°C 和 0.55°C/分.

另外,生长时间对于获得理想的掩埋结构也是一个不可忽视的重要因素. 为力求减小电流的横向漏泄,需力求控制 PN 结位于有源位置附近;为形成平面的 BH 结构以便于后工艺的制作,须使整个生长厚度与台面高度相当. 这些具体生长参数可根据给定的  $\Delta T$ 、 $\alpha$  及所要求的厚度而定.

在典型的二次外延工艺中,生长的埋层 Al 含量为 0.35,生长温度选择为 780°C,降温速率为 0.55°C/分,其中掺 Ge 的 P-AlGaAs ( $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) 生长 1μm(约 5 分钟),掺 Sn 的 N-AlGaAs ( $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) 生长 2—3μm(约 10—15 分钟).

外延过程中我们还发现,不管熔体的滑动方向与条形台面方向是平行还是垂直,对二次外延的生长质量均无显著影响.

图 5 是二次外延后典型的表面和解理端面的光学显微照片(见图版 I). 由这些照片可以看出, 在台面附近的掩埋层与台面近乎长平, 而离台面较远的地方掩埋层相对比较薄, 因而在台面附近产生了一生长台阶(terrace), 这是 BH 结构外延生长的基本特征表面. 该台阶式生长表面一方面是由于在台附近曲率较大, 因而相对过饱和度较大, 生长较快; 另一方面则是由于在 AlGaAs 台面上不能外延生长, 使得未沉积的溶质扩散到台侧面附近结晶生长, 相对溶质量较多导致了生长层较厚.

由图 5 还可看出, 外延生长后的条形台面仍然十分笔直, 外延表面也较均匀洁净.

### 三、器件的制备及主要特性

通过以上工艺的摸索, 我们将此外延生长技术运用于液相外延(LPE)生长的体材料结构外延片和分子束外延(MBE)生长的 GaAs/InGaAs 应变量子阱结构外延片, 均获得了较为理想的掩埋异质结构生长.

经二次外延生长后的外延片, 如果直接作电极解理得到宽接触的掩埋条形激光器, 经检测, 其激射阈值很高甚至不激射. 这主要是由于 AlGaAs 埋层某些缺陷而导致的大量电流漏泄. 为避免之, 须在其表面淀积一层  $\text{SiO}_2$ , 然后在其上面套刻出窗口作条形电极. 作电极之前进行浅 Zn 扩散也是非常重要的, 因为这不仅可以改善欧姆接触, 而且对于由于没有重掺杂的 GaAs 顶层, 减小 AlGaAs 表面的接触电阻是十分必要的. 最后经常规工艺如合金、解理、键合等制得激光器管芯.

经一次外延生长的体材料(DH)外延片, 宽接触检测( $200 \times 300 \mu\text{m}^2$ ), 其阈值电流密度为  $1100 \text{ A/cm}^2$ , 通过二次外延后制得的掩埋结构激光器<sup>[12,13]</sup>, 阈值电流一般在  $10 \text{ mA}$  以下(腔长  $L \leq 320 \mu\text{m}$  有源条宽  $W \sim 2 \mu\text{m}$ ), 最低阈值仅  $4 \text{ mA}$  ( $L = 140 \mu\text{m}$ ,  $W = 1.8 \mu\text{m}$ ), 表观阈值电流密度  $J_{th}$  为  $1.6 \text{ kA/cm}^2$ , 相对于宽接触的  $J_{th}$  提高了仅  $50\%$ , 这其中包括了由于腔长和条宽减小时引起的  $J_{th}$  增大的因素, 可见实现了极好的电流限制. 另外激光器的外微分量子效率最高可达  $36\%$ (单面), 线性输出功率可达  $15 \text{ mW}$  以上.

我们利用分子束外延生长的 GaAs/InGaAs 应变多量子阱外延片进行掩埋结构的制作, 得到了阈值仅有  $1.65 \text{ mA}$  ( $L = 122 \mu\text{m}$ )<sup>[14]</sup> 的激光器. 该激光器的外微分量子效率高达  $44.6\%$  ( $0.53 \text{ mW/mA}$ )(单面), 室温下线性输出功率大于  $30 \text{ mW}$ .

### 四、结 论

本文对 AlGaAs 系的掩埋结构生长作了十分仔细全面的研究, 分析了其外延生长的特点. 制备这种激光器的关键是非平面图形衬底的制备和二次外延生长的精确控制. 通过对各个工艺过程及生长机理的深入研究, 并通过不断的改进与完善, 最终实现了较为理想的掩埋异质结构生长, 获得了具有极低阈值、性能优越的掩埋双异质结构和掩埋应变量子阱结构激光器, 显示了 BH 结构作为发展极低阈值半导体激光器技术途径的巨大潜力.

### 参 考 文 献

- [1] T. Tsukada, *J. Appl. Phys.*, **45**, 4899(1974).

- [2] K. Saito, N. Shige, T. kajimura, T. Tsukada, M. Maeda, and R. Ito, Technical digest of 1977 International Conference on Integrated Optics and Optical Fiber Communications, p65—68.
- [3] W. T. Tsang and R. A. Logan, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 73(1980).
- [4] W. T. Tsang, R. A. Logan, J. A. Ditzenberger, *Electron. Lett.*, **18**, 845(1982).
- [5] K. Y. Lau, A. Yariv, P. L. Derry, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1773(1987).
- [6] T. R. Chen, L. Eng, B. Zhao, Y. H. Zhuang, S. Sanders, H. Morkoe, A. Yariv, *IEEE J. of Quantum Electron.*, **QE-26**, 1183(1990).
- [7] 胡礼中等,《89'光电子器件与集成技术年会论文集》,北京,90—92,1989.
- [8] D. Dutarete, *J. of Crys. Growth.*, **64**, 1816(1983).
- [9] D. Botez and J. C. Connolly, *RCA Review.*, **44**, 64(1983).
- [10] I. Mito, *J. of Lightwave Technology.*, **LT-1**(1), 195(1983).
- [11] T. Tsukada, *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 697(1976).
- [12] 杨国文,《极低阈值 GaAs/GaAlAs 半导体激光器的研制》,硕士论文,1991.7.
- [13] 杨国文,肖建伟等,半导体学报,14(7),(1993).
- [14] J. W. Xiao, J. Y. Xu, G. W. Yang, J. M. Zhang, Z. T. Xu, and L. H. Chen, *Electron. Lett.*, **28**, 154(1992).

## Epitaxial Research on GaAs/GaAlAs Buried-Heterostucture Diode Lasers

Yang Guowen, Xiao Jianwei, Xu Zuntu

Xu Junying, Zhang Jingming and Chen Lianghui

Institute of Semiconductors, Academia Sinica, National Integrated Optoelectronics Lab., Beijing 100083

(Received 11 March 1992; revised manuscript received 29 June 1992)

### Abstract

The liquid phase epitaxy (LPE) regrowth process for buried-heterostructure lasers is studied in detail. The growth morphology and characteristics are comprehensively analyzed. Making use of this epitaxial technique, we fabricated the buried-heterostructure lasers with extremely low current threshold and superior characteristics for wafers with active layer of bulk material or strained quantum well material.

PACC: 4255P, 7340L, 8115L