

圆形台面中的 AlAs/AlGaAs 湿法氧化动力学规律^{*}

董立闽 郭 霞 渠红伟 邓 军 杜金玉 邹德恕 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: AlAs/AlGaAs 湿法氧化技术是制备氧化物限制型 VCSELs 工艺中极为重要的一步, 形成的氧化孔会直接影响到器件的各个特性参数, 故有必要对氧化动力学规律进行深入地研究. 首先根据大量氧化实验得到了一般氧化规律曲线, 再通过结合一维 Deal-Grove 氧化动力学模型, 对比一维条形、二维圆形凸、凹台面的氧化规律, 推导出了简单实用的二维圆形台面的氧化模型, 所得模型曲线与实验数据均吻合较好, 并成功地运用此模型实现了对氧化孔大小的精确控制.

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)S0-0281-04

1 引言

近年来, AlAs/AlGaAs 湿氮氧化技术受到了国内外专家的普遍重视, 尤其在垂直腔面发射激光器 (VCSELs) 的研制中, 广泛采用了利用 AlGaAs 湿氮氧化技术形成电流注入窗口, 以实现极低阈值电流/电压和较高的功率转换效率的方法, 极大改善了 VCSELs 器件的特性^[1].

氧化物限制型 VCSELs 的氧化孔径大小对器件的阈值电流、微分电阻等特性有直接的影响, 故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. 为此有必要对 AlGaAs 湿氮氧化的动力学规律进行深入研究. 我们通过分析氧化实验得到了氧化曲线及各种实验现象, 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, 并通过圆形凹、凸台面氧化规律的比较, 进一步深入探讨了二维圆形台面的氧化动力学规律.

2 实验

样品由低压金属有机化学气相沉积 (LP-MOCVD) 系统生长制备, 样品生长结构为在 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圆形台面以暴露要氧化的 Al_{0.98}Ga_{0.02}As 层的侧面, 清洗后放入氧化炉内氧化. 图 1 所示为我们自己搭建的湿法氧化实验装置, 该装置主要由氧化炉、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℃ 水汽后通入 400~500℃ 高温的氧化炉中对样品进行侧向氧化, 最终形成由已氧化部分包围着的一个未氧化孔作为电流注入窗口, 因生成的氧化物折射率与原来的半导体层相比很低, 故同时可实现横向的光限制. 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].

^{*} 国家自然科学基金(批准号:60276033,69889601), 国家高技术研究发展计划(批准号:2002AA312070)及国家重点基础研究发展规划(批准号:G20000683-02)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.

2004-10-21 收到, 2004-11-28 定稿

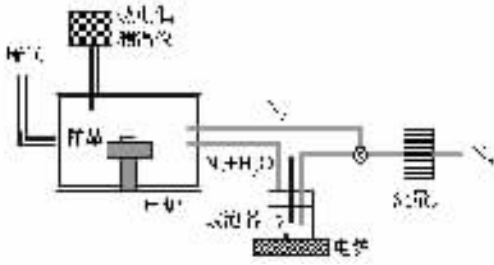


图 1 氧化系统示意图

Fig. 1 System of the oxidation

3 结果与分析

3.1 圆形台面的氧化

实际制备 VCSELs 采用的一般是圆台结构,在它的氧化过程中,我们发现实际的氧化长度与经典的一维 Deal-Grove 模型 ($Bt = Ax + x^2$)^[3] 计算值有所偏差,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. 此时一维模型不再适用,需要建立新的氧化模型以指导氧化工艺的进行.

我们对数据进行的分析表明,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 Al_2O_3 -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条件引起的. 如图 2 所示氧化模型,对于二维的圆形台面,氧化剂在已氧化区域内的扩散规律与一维台面不同,应满足 $F_2 = -D\nabla C$, 且 $\nabla F_2 = 0$, 则有:

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

推出:

$$F_2 = -D \frac{dC(x)}{dx} = D \frac{C_0 - C_i}{(R-x) \ln \frac{R}{R-x}} \quad (2)$$

由此可推出适于二维台面的氧化长度与氧化时间的关系为:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{kC^*}{N_1} \times \frac{1}{1 + \frac{k}{h} \times \frac{R-x}{R} + \frac{k}{D} (R-x) \ln \frac{R}{R-x}} \quad (3)$$

模型中 F_1, F_2, F_3 分别对应的是氧化物与周围环境

交界处、已氧化区域及已氧化与未氧化区域交界处的氧化剂流量密度; C^*, C_0, C_i 分别对应的是氧化剂平衡浓度、台边缘处氧化剂浓度、 Al_2O_3 -AlGaAs 交界处的氧化剂浓度; $C(x)$ 为已氧化区域内的氧化剂浓度分布; h 为气态传输系数; k 为氧化反应速率常数; D 为氧化剂扩散常数; x 为氧化长度; t 为氧化时间; R 为圆台半径, 且有 $r = R - x$.

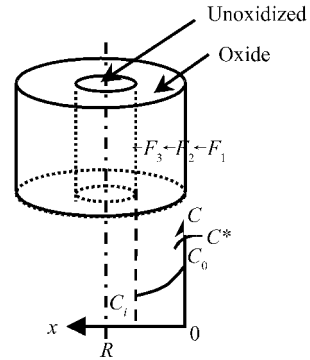


图 2 圆形台面氧化模型

Fig. 2 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°C 下, 气态传输系数 h 为反应速率常数 k 的 8.5 ± 1.3 倍, 故当氧化台面尺寸较小时, 将 (3) 式中的 $\frac{k}{h} \times \frac{R-x}{R}$ 项换为 $\frac{k}{h}$ 项对全式影响很小, 而此时得到的氧化模型将大大简化:

$$Bt = Ax - \frac{(R-x)^2 [1 + 2 \ln \left(\frac{R}{R-x} \right)]}{2} + \frac{R^2}{2} \quad (4)$$

3.2 圆凹形台面的氧化

为进一步研究二维台面的氧化动力学规律, 我们对二维圆凹形台面也进行了相应的氧化实验及氧化规律的探索, 并通过对比一维条形、二维圆凸、凹形台面的氧化规律, 得到了有关台边缘形状及氧化剂扩散方向等对氧化速率的影响规律.

为简单起见, 我们选用了 $d = 200 \mu\text{m}$ 的凹形台面、凸形台面及条宽为 $200 \mu\text{m}$ 的条形台面的氧化数据作为分析的依据. 因为 $d = 200 \mu\text{m}$ 圆凹形台面的凹陷面积足够大, 不会限制氧化剂到台边缘的传送, 只需考虑三种台面的台边缘表面形状不同而引起的氧化速率上的差别, 也就是氧化交界处的氧化反应

速率差别及氧化剂在已氧化区域内的扩散速率差别即可。

如图 3 中数据点所示,较短时间内,氧化速率受氧化与未氧化交界面处的反应速率限制,三者的氧化速率基本差不多.较长时间后,氧化速率受氧化剂在已氧化区域内的扩散速率限制,凸形、条形及凹形台面的氧化速率顺次下降,且随氧化时间的加长,差距明显增大.由此可推出,三者氧化速率的差别主要还是由其氧化剂在已氧化区域内的扩散速率不同引起.

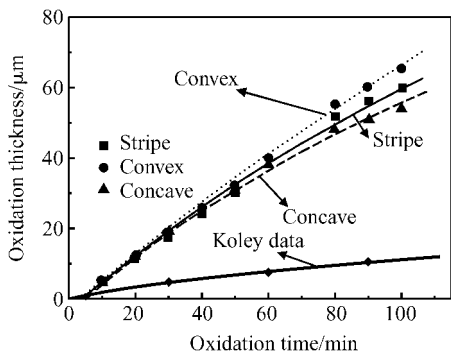


图 3 条形与圆形凹、凸台面氧化厚度与时间的关系

Fig. 3 Oxidation thickness versus time for different shape of mesa

我们分析认为二维圆凹形台边缘表面与一维条形台面、二维凸形台面的形状均不相同,使得氧化过程中其已氧化区域内的氧化剂浓度分布也与二者不同,进而会引起氧化速率上的差别.二维的凹形台面与凸形台面一样,在已氧化区域内氧化剂浓度的分布应满足(1)式.但因凹形与凸形台面对应的氧化剂流向相反,如图 4 所示,由此式得到的二者在已氧化区域内氧化剂浓度的分布不相同.二维圆凹形台面在已氧化区域内的氧化剂浓度为:

$$F_2 = -D \frac{dC(x)}{dx} = -D \frac{C_0 - C_i}{(R+x) \ln \frac{R}{R+x}} \quad (5)$$

考虑到不同形状台面的氧化剂浓度分布的不同后,推出圆凹形台面的氧化长度与氧化时间的关系为:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{F_2}{N_1} = \frac{kC^*}{N_1} \times \frac{1}{1 + \frac{k}{h} \times \frac{R+x}{R} - \frac{k}{D}(R+x) \ln \left(\frac{R}{R+x} \right)} \quad (6)$$

为方便与一维条形台面、二维圆凸形台面的比

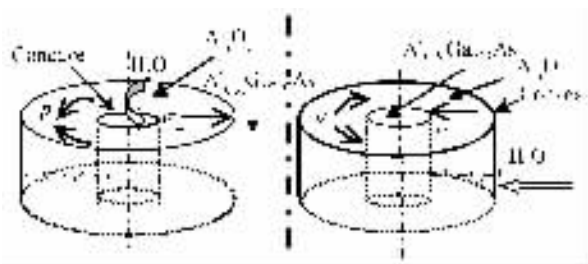


图 4 凹、凸形台面的氧化模型对比

Fig. 4 Schematic illustration of the oxidation process of different kinds of the mesa

较,我们同样忽略了 $\frac{k}{h}$ 与 $\frac{k}{h} \times \frac{R+x}{R}$ 项之间的区别.将(6)式简化后积分,得到了适于圆凹形台面情况的氧化长度与氧化时间的关系式:

$$Bt = Ax - \frac{(R+x)^2 [1 + 2 \ln \left(\frac{R}{R+x} \right)]}{2} + \frac{R^2}{2} \quad (7)$$

至此,三种台面的氧化规律模型都得到了,并分别按这三种台面的模型做出了 $d=200\mu\text{m}$ 的凹形台面、凸形台面及条宽为 $200\mu\text{m}$ 的条形台面的氧化规律曲线.我们的二维模型与一维 Deal-Grove 模型相比,仅对受扩散限制时起主要作用的原 x^2 项有所修正,参数 A, B 的意义均相同.与文献中报道的其他模型相比,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.并直接体现出一维台面与二维凸、凹形台面间的区别与联系,易于理解.

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 ,考虑到图 4 中所示的压力 p ,对参数 A, B 进行了一定的修正^[4],然后代入(4),(7)式,得到圆形台面氧化拟合曲线,再将拟合曲线与我们的圆台氧化实验数据相对照,结果吻合得相当好,如图 3 中实线所示.我们又将 Koley 在 350°C 下的实验数据代入我们的模型,也得到较好的结果,如图 3 中最下方的线所示,其中方点为 Koley 的实验数据点^[5].

4 总结

通过研究二维圆形台面的 $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ 层氧化规律,对比一维条形、二维圆凸、凹形台面的氧化规律,推导出简单实用的二维圆形台面的氧化模型,

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。

参考文献

- [1] Shin J H, Han I Y, Lee Y H. Very small oxide-confined vertical microcavity lasers with high-contrast AlGaAs-Al_xO_y mirrors. IEEE Photonics Technol Lett, 1998, 10: 754
- [2] Huang Jing, Guo Xia, Qu Hongwei, et al. Study on Al_xGa_{1-x}-As selective wet oxidation. Infrared and Laser Engineering, 2003, 32 (6): 647 (in Chinese) [黄静, 郭霞, 渠红伟, 等.

Al_xGa_{1-x}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] Deal B E, Grove A S. General relationship for the thermal oxidation of silicon. J Appl Phys, 1965, 36: 3770
- [4] Dong Limin, Guo Xia, Qu Hongwei, et al. Study on AlGaAs wet oxidation of the difform mesa structures. Journal of Optoelectronics • Laser (in Chinese) [董立闽, 郭霞, 渠红伟, 等. 不同形状台面的 AlGaAs 湿氮氧化规律的研究. 光电子 • 激光, 2004, 15(8):941]
- [5] 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

Kinetics of Growth of AlAs/AlGaAs Oxide in Cylindrical Mesa^{*}

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

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

Abstract: Wet oxidation of AlAs/AlGaAs is an important step in the process of the oxide-confined VCSELs. The kinetics of Al_{0.98}Ga_{0.02}As wet oxidation process are investigated in cylindrically symmetric mesa structure. We compare and analyze the rule relation between the stripe, convex, and concave mesa, and obtain a novel model which suits 2D cylindrical structure. The simulated data using the novel formulation is in close agreement with the experiment data.

Key words: VCSEL; AlGaAs; wet oxidation

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

Article ID: 0253-4177(2005)S0-0281-04

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

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

Received 21 October 2004, revised manuscript received 28 November 2004

©2005 Chinese Institute of Electronics