

文章编号: 0258-7025(2002)09-0832-05

# 窄条宽化学气相沉积选区生长 InP 系材料 波长调制研究

张瑞英<sup>1</sup>, 董 杰<sup>1</sup>, 周 帆<sup>1</sup>, 李国华<sup>2</sup>, 边 静<sup>1</sup>, 冯志伟<sup>3</sup>, 王 圩<sup>1</sup>

(中国科学院半导体研究所<sup>1</sup> 国家光电子工艺中心<sup>2</sup> 超晶格国家重点实验室, 北京 100083)  
<sup>3</sup> 长春光机学院, 吉林长春 130022

**提要** 采用窄条宽选区生长化学气相沉积(NSAG-MOCVD)技术在掩膜宽度 0~40 μm 范围内,获得波长漂移达 177.5 nm 的高质量的 InGaAsP 材料,经推导,获得各个生长区域的组份、应变和 In,Ga 的气相浓度增加因子的比值随掩膜条宽的变化关系,并且认为该比值在阈值掩膜宽度范围内,与 III 族分压比相关,大于阈值掩膜宽度范围内,与 III 族源无关。此外,对材料富 In 现象作了合理解释。

**关键词** 窄条宽选区生长,化学气相沉积,InGaAsP,波长调制

中图分类号 TN 304.052 文献标识码 A

## Wavelength Modulation of InP-based Materials by Use of Narrow-stripe Selective Metallorganic Chemistry Vapour Epitaxy

ZHANG Rui-ying<sup>1</sup>, DONG Jie<sup>1</sup>, ZHOU Fan<sup>1</sup>,  
LI Guo-hua<sup>2</sup>, BIAN Jing<sup>1</sup>, FEN Zhi-wei<sup>3</sup>, WANG Wei<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> National Research Center of Optoelectronic Technology, <sup>2</sup> National Key Lab for Superlattices, )  
Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083  
<sup>3</sup> The Institute of Fine and Mechanics Optics, Changchun, Jilin 130022

**Abstract** The High quality InGaAsP materials, which wavelength shift is more than 177.5 nm with a small mask width of 0~40 μm, have been obtained by use of NSAG-MOCVD in the low growth pressure of 130 mbar. The composition variation, strain and the enhancement ratios of the vapor phase concentrations for TMIn and TMGa on the epilayer surface at the center of the mask opening to that in the maskless region with the mask width have been deduced, respectively. It is discovered that the ratio variation with the mask width is dependent on the concentration of TMIn and TMGa in the vapour phase when the mask width is less than the threshold mask width, and independent on that when the mask width is more than the threshold mask width. Moreover, the phenomena of In rich with the mask width increase has been explained rationally.

**Key words** NSAG, MOCVD, InGaAsP, wavelength modulation

## 1 引 言

随着光通讯技术的发展,光电子器件集成化已成为必然趋势。利用窄条宽选区生长化学气相沉积(NSAG-MOCVD)技术,通过合理设计介质掩膜宽度,

优化生长条件,可以获得大的波长调制范围和速度调制范围,通过生长实现有源无源器件集成,不存在对接界面损耗,工艺步骤简化,器件成品率高;而且这样生长还会同时获得折射率递减和厚度递减的双重效应,从而有效地减小了模斑转换器(SSC)的长

收稿日期 2001-07-05

基金项目 国家 973 项目(编号 G20000683-1)和国家自然科学基金(编号 69896260)资助项目。

作者简介 张瑞英(1972—),女,中国科学院半导体所 99 级博士,主要从事半导体光学放大器(SOA)的研制和窄条宽选择 MOVPE 技术的开发。E-mail: ryzhang@red.semi.ac.cn

度,此外,由于其生长区域宽度与源分子表面迁移长度相当,从而使生长台面依晶向自动形成,避免对波导区进行化学腐蚀,减少了无源波导区传输损耗和散射损耗以及有源波导区的非辐射复合损耗,改善器件特性;因此 NSAG-MOCVD 技术是制备理想 SSC 器件和光电集成器件的首选。国际上已有采用该项技术生长激光器、偏振不灵敏的半导体光学放大器(SOA)与 SSC 集成以及微列阵分布反馈(DFB)激光器,SOA 和电吸收调制器集成器件的报道<sup>[1-3]</sup>。

波长调制以及与此同时带来的应变、组份调制是 NSAG-MOCVD 技术的共性,合理调整生长区域的波长和应变是制备理想光电子器件的必要步骤。这种变化机制至今没有详细报道。

我们采用 NSAG-MOCVD 技术,在掩膜宽度为 0~40  $\mu\text{m}$  范围内,获得波长漂移达 177.5 nm 的高质量的 InGaAsP 材料。根据推导,获得各个生长区域的组份、应变和 In、Ga 的气相浓度增加因子的比值与掩膜条宽的变化关系,并得出该比值在掩膜宽度小于阈值掩膜宽度范围内,与 III 族气相源相关,当掩膜宽度大于阈值掩膜宽度范围时,与 III 族源无关。

## 2 材料生长和特性测试

首先在(100)取向的  $n$ -InP 衬底上,用热氧化 CVD 淀积厚度为 100 nm 的  $\text{SiO}_2$ ,然后采用传统的光刻腐蚀技术在衬底面内沿[110]方向刻出如图 1 所示的图形,生长区域保证 2  $\mu\text{m}$  条宽窗口, $\text{SiO}_2$  掩膜区域宽度依次分别为 5,10,……,40  $\mu\text{m}$ ,周期为 300  $\mu\text{m}$ 。生长采用水平反应管 MOCVD 设备,选择 TMIIn、TMGa 作为 III 族源, $\text{AsH}_3$ 、 $\text{PH}_3$  作为 V 族源,生长室压力固定在 130 mbar,生长温度控制在 610 $^\circ\text{C}$ ,V/III = 300~500。整个生长过程中氢气载气控制在 3000  $\text{cm}^3/\text{s}$ ,总流速控制在 40~60  $\text{cm}/\text{s}$ 。其外延生长形貌与生长界面通过 AMRAY1910 场发射扫描电镜进行观察研究,外延材料的波长通过自制的显微光荧光(PL)设备测量,该显微 PL 设备采用氦氛激光器作为光源,光功率达 30 mW,光斑聚焦达 3~4  $\mu\text{m}^2$ 。在测试微区光荧光时,为了保证微区测试的准确性,将样品上微区以外其他区域的 InGaAsP 材料光刻腐蚀去掉。此外,无掩膜区 InGaAsP 的失配度采用日本理学(Rigaku)SLX-1AL 型 X-ray 双晶衍射仪测量。

## 3 结果与讨论

### 3.1 平整台面形成

图 2 给出利用该项技术制备的平整的 InP/InGaAsP/InP 材料,从图中可以看出,所生长材料的表面界面都很平整,侧面光滑,在  $\text{SiO}_2$  表面也没有晶核出现,台面自然形成。实验表明,平整的台面形貌与掩膜宽度无关,这是我们能够利用  $\text{SiO}_2$  掩膜宽度设计实现半导体器件集成的基础。我们知道,用选区生长方式(SAG-MOCVD)生长材料,介质膜掩膜宽度的不同会造成 III 族源侧向浓度梯度不同,使得 SAG-MOCVD 生长中存在侧向扩散作用,因此,可以认为在 NSAG-MOCVD 生长中,侧向扩散作用对台面形貌的形成不起作用,台面形貌主要由表面迁移作用决定,就表面迁移作用而言,包括 III 族源在  $\text{SiO}_2$  表面的扩散和 III 族原子在各个生长晶面的扩散两种。III 族源在  $\text{SiO}_2$  表面上是各向同性扩散,扩散系数只决定于 III 族物质与  $\text{SiO}_2$  表面的相互作用;而 III 族原子在各个晶面上的扩散,其扩散系数大小与各个晶面上的悬挂键密度相关。在 V 族原子饱和的各个晶面可提供的悬挂键密度分别为(111)A 面,1.73(100)面,1(111)B 面,0.58<sup>[4]</sup>。可以肯定,悬挂键密度越大,其表面扩散系数越小。因此对于供给同样浓度 III 族源的各个晶面,III 族原子必然从悬挂键密度低的晶面向悬挂键密度高的晶面迁移,导致悬挂键密度高的晶面生长速率快,悬挂键密度低的晶面生长速率慢,晶体的生长貌相由生长速率最慢的晶面所决定,因此可形成由(111)B 面和(100)面所包围的正台面。同时由于 III 族原子在(111)B 面的表面迁移长度几乎与生长区域(100)面的宽度相当,因此,可以生长出平整的台面。

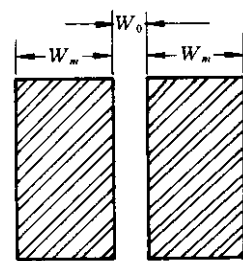


图 1 窄条宽选区生长 MOVPE 的  $\text{SiO}_2$  掩膜图形

Fig. 1  $\text{SiO}_2$  mask pattern for narrow stripe selective MOVPE

$$W_m = 5, 10, 15, \dots, 40 \mu\text{m}; W_0 = 2 \mu\text{m}$$

### 3.2 InGaAsP 材料的波长调制现象

图 3 给出两个样品中生长区域 InGaAsP 峰值波

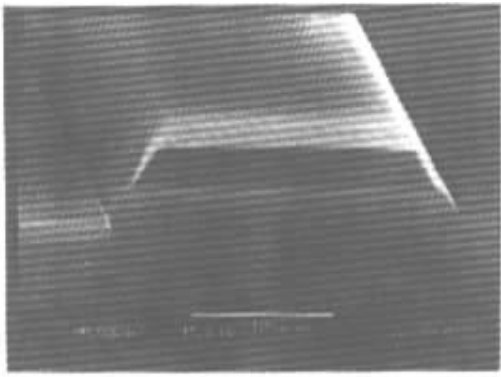


图 2 窄条选区-MOCVD 生长的平整的 InP/InGaAsP/InP 材料

Fig.2 Flat InP/InGaAsP/InP material by use of NSAG-MOCVD technology

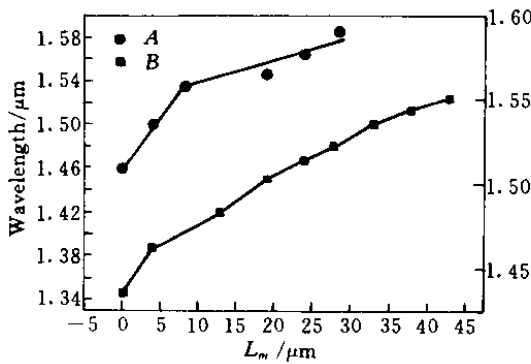


图 3 峰值波长随掩膜宽度的变化关系

Fig.3 Peak wavelength variation with the mask width

长随其对应掩膜宽度的变化关系,从图中可以看出,无论样品 A 还是样品 B,其生长区域 InGaAsP 峰值波长随掩膜宽度变化几乎均由两条折线构成。对于样品 A,当掩膜宽度  $< 10 \mu\text{m}$  时,波长随掩膜宽度的变化斜率达  $9 \text{ nm}/\mu\text{m}$ ;当掩膜宽度  $> 10 \mu\text{m}$  时,波长随掩膜宽度的变化斜率为  $2.48 \text{ nm}/\mu\text{m}$ 。而对于样品 B,当掩膜宽度  $< 5 \mu\text{m}$  时,波长随掩膜宽度的变化斜率为  $10 \text{ nm}/\mu\text{m}$ ,当掩膜宽度  $> 5 \mu\text{m}$  时,波长随掩膜宽度的变化斜率为  $3.53 \text{ nm}/\mu\text{m}$ 。由此可知,在不同的掩膜宽度范围内,波长调制随掩膜宽度的变化是由不同的机制决定的。Yasutaka Sakata<sup>[5]</sup>在讨论 NSAG-MOCVD 生长机制中引进阈值掩膜宽度的概念,从而将表面迁移起主要作用的范围与气相扩散起主要作用的范围区别开来,文中指出,在掩膜宽度小于阈值掩膜宽度时,NSAG-MOCVD 材料生长以表面迁移为主,反之,当掩膜宽度大于阈值掩膜宽度时,尽管台面形状仍由表面迁移决定,但速率增加越来越依赖于侧向气相作用。从以上材料峰值波长随

掩膜宽度的变化关系也可看出类似的规律,当掩膜宽度  $<$  阈值掩膜宽度时,波长随掩膜宽度变化斜率大,当掩膜宽度  $>$  阈值掩膜宽度时,波长随掩膜宽度变化斜率小,表明表面迁移对波长漂移影响大,气相扩散作用对波长漂移影响小。且对于不同的生长条件,阈值掩膜宽度不同,因此,增加波长漂移和阈值掩膜宽度是一种有效的方法。

### 3.3 InP 系材料的组份调制现象

利用 X-ray 双晶衍射测得无掩膜区材料的失配度,由于在此系统生长条件下生长 InGaAsP 材料时,无论是无掩膜区还是有掩膜区,V 族源均处于过饱和状态,因此可以认为不同掩膜宽度生长区域 InGaAsP 材料波长调制与 V 族源无关,仅由 III 族源决定。据此推导出不同掩膜宽度下 InGaAsP 材料的组份,如图 4 所示。从图中可以看出,随着掩膜条宽的增加,In 的含量明显增加,其曲线与波长变化曲线类似。当掩膜宽度大于阈值掩膜宽度时,随着掩膜条宽的增加,材料生长渐由侧向气相扩散作用决定,有关气相扩散作用决定的选区生长 MOCVD 模型认为,随着掩膜条宽的增加,材料渐富 In 是由于 In 和 Ga 的  $D/k$  不同所致,其中  $D$  为气相扩散长度  $k$  为表面吸附率。与 Ga 源相比,In 的  $D/k$  较小,因此 In 在掩膜表面只需迁移很短的距离,只要其到达半导体表面,它就有可能被吸附,因此随着掩膜条宽的增加,生长表面 In 的浓度越来越多,结果导致材料富 In<sup>[6]</sup>。计算表明,对于 TMGa 和 TMIn,它们在  $\text{H}_2$  中的气相扩散长度  $D$  相差无几,而吸附率则不同, Ga 的吸附率仅是 In 的 14%,这与甲基-Ga 的键强(bonding strength)比甲基-In 的键强(bonding strength)强相一致<sup>[7]</sup>,也表明此生长过程是甲基-金属键断裂的速率限制过程。当掩膜宽度小于阈值掩

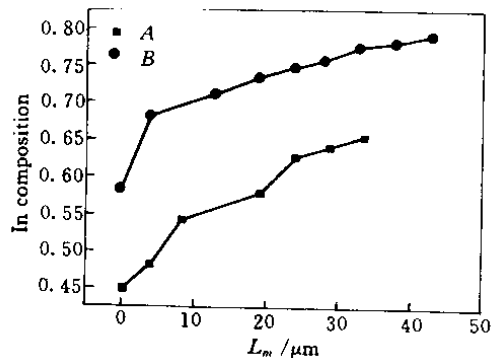


图 4 InGaAsP 材料组份应变随掩膜条宽的变化关系

Fig.4 In composition and mismatch of InGaAsP dependence of mask width

膜宽度时,材料的生长由表面迁移机制决定,包括Ⅲ族有机源在 SiO<sub>2</sub> 表面的吸附、迁移、完全分解或部分分解后的 In 和 Ga 源在(111)B 表面的吸附、迁移,以及 In 和 Ga 在(100)表面的迁移、吸附过程。假定Ⅲ族源在 SiO<sub>2</sub> 表面上的吸附迁移长度一致,且在 SiO<sub>2</sub> 表面不发生分解,当Ⅲ族源迁移到半导体(111)B 表面时开始分解,一方面由于 TMIn 的吸附分解效率比 TMGa 的高,分解后的 In 源分子变小,其表面迁移长度更小;另一方面就其 TMIn 和 TMGa 本身而言, TMIn 的表面迁移长度也比 TMGa 小,因此导致随掩膜宽度的增加(100)生长表面 In 浓度越来越大,而(100)表面的吸附率与其表面占有率成正比,因此导致随着掩膜条宽的增加,表面富 In 波长红移。而且这一过程几乎都是涉及Ⅲ族源的表面吸附分解迁移过程。表面过程中, TMIn 和 TMGa 的悬殊较大,因此此范围内的富 In 和波长红移情况也严重,这一解释与实验结果相吻合。

### 3.4 气相浓度增加因子

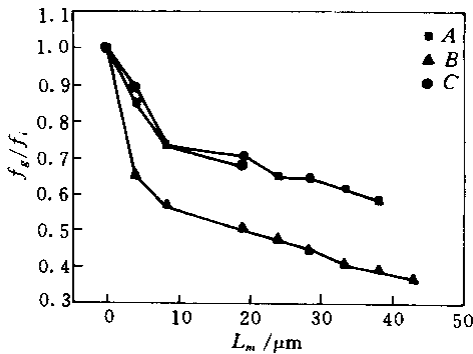


图5  $f_g/f_i$  随掩膜宽度的变化关系

Fig.5 Relationship between  $f_g/f_i$  and mask width

为了进一步确定掩膜条宽对材料组份的影响,我们按照 T. Takiguchi 的分析<sup>[8]</sup>,将无掩膜区  $\text{In}_{x_1}\text{Ga}_{1-x_1}\text{As}_{y_1}\text{P}_{1-y_1}$  中 In 的组份表示为

$$x1 = \frac{k_i \cdot (\text{TMI})}{k_i \cdot (\text{TMI}) + k_g \cdot (\text{TMG})} \quad (1)$$

(TMI)和(TMg)为外延层表面 TMIn 和 TMGa 的气相浓度,  $k_i$  和  $k_g$  为外延层表面单位浓度的吸附率。对于掩膜表面的生长区域  $\text{In}_{x_2}\text{Ga}_{1-x_2}\text{As}_{y_2}\text{P}_{1-y_2}$  中 In 的组份可表示为

$$x2 = \frac{k_i \cdot f_i \cdot (\text{TMI})}{k_i \cdot f_i \cdot (\text{TMI}) + k_g \cdot f_g \cdot (\text{TMG})} \quad (2)$$

$f_i$  和  $f_g$  为 TMIn 和 TMGa 在掩膜区域相对于无掩膜区域在外延层表面的浓度增强因子。假定  $f_g/f_i$  是常

数,与 TMGa 和 TMIn 的浓度无关,由(1)(2)式得

$$x2 = \frac{x1}{(f_g/f_i) \cdot (1-x1) + x1} \quad (3)$$

可见,掩膜条宽内生长区域的 In 组份调制完全由  $f_g/f_i$  决定。为了更好地控制掩膜条宽内生长区域的组份,有必要研究  $f_g/f_i$ 。根据(3)式得到

$$\frac{f_g}{f_i} = \frac{x1(1-x2)}{x2(1-x1)} \quad (4)$$

根据(4)式获得 A、B 和 C 三个样品  $f_g/f_i$  随掩膜条宽的变化关系,如图 5 所示。从图中可以看出,无论哪个样品,随着掩膜条宽的增加,  $f_g/f_i$  都在下降,且在掩膜条宽  $< 10 \mu\text{m}$  范围内,  $f_g/f_i$  下降得快,之后,变得缓慢,这与两个范围内生长机制不同有关,这与前面的实验结果相一致。

此外还可以看出,样品 A 和 C 曲线几乎重叠,而样品 B 的  $f_g/f_i$  曲线在掩膜宽度  $> 10 \mu\text{m}$  范围内,曲线斜率几乎与样品 A 和 C 的相一致,而当掩膜宽度  $< 10 \mu\text{m}$  时,样品 B 的  $f_g/f_i$  曲线变化更陡峭。结合各个样品的生长程序,可以发现,样品 A 和 C 中,气相 TMGa/(TMGa + TMIn) 的比值分别是 0.327 和 0.349,几乎一致。而样品 B 的 TMGa/(TMGa + TMIn) 的比值为 0.23,可见,生长过程中Ⅲ族源的分压比对  $f_g/f_i$  在掩膜宽度  $\leq 10 \mu\text{m}$  的范围内起决定作用, TMGa 的分压越小,  $f_g/f_i$  变化越陡峭。而在掩膜宽度大于  $10 \mu\text{m}$  范围时,  $f_g/f_i$  似乎与Ⅲ族源在气相中的浓度无关。这与表面迁移作用对Ⅲ族源个体差异敏感,而气相扩散作用对Ⅲ族源个体差异不敏感相一致。

## 4 结 论

本文报道了利用 NSAG-MOCVD 技术,在掩膜宽度  $0 \sim 40 \mu\text{m}$  范围内,获得波长调制达  $177.5 \text{ nm}$  的高质量 InGaAsP 材料,利用无掩膜区失配度和各个相应区域内的波长值,经推导,获得各个生长区域的组份,并对材料富 In 现象分别就大于阈值掩膜宽度和小于阈值掩膜宽度范围作了合理的解释,进而推导出 In、Ga 的气相浓度增加因子的比值与掩膜条宽的变化关系,并且得出该比值在阈值掩膜宽度范围内,与Ⅲ族分压比相关,大于阈值掩膜宽度范围内,与Ⅲ族源无关。

### 参 考 文 献

- 1 Yasutaka Sakata, Tetsuya Hosoda, Yoshihiro Sasaki et al.. All-selective MOVPE-grown  $1.3\text{-}\mu\text{m}$  strained multi-quantum-well buried-heterostructure laser diodes [J]. IEEE J. Quantum

- Electron.*, 1999, **35**(3): 368 ~ 376
- 2 Shotaro Kitamura, Hiroshi Hatakeyama, Kiichi Hamamoto *et al.*. Spot-size converter integrated semiconductor optical amplifiers for optical gate applications [ J ]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1999, **35**(7): 1067 ~ 1074
  - 3 Koji Kudo, Kenichiro Yashiki, Tatsuya Sasaki *et al.*. 1.55- $\mu\text{m}$  wavelength - selectable microarray DFB-LD 's with monolithically integrated MMI combiner, SOA, and EA-modulator [ J ]. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 2000, **12**(3): 242 ~ 244
  - 4 Tom Van Caenegem, Ingrid Moerman, Piet Deester. Selective area growth on planar masked InP substrates by metal organic vapour phase epitaxy ( MOVPE ) [ J ]. *Prog. Crystal Growth and Charact.*, 1997, **35**(2~4): 263 ~ 288
  - 5 Yasutaka Sakata, Yasumasa Inomoto, Keiro Komatsu. Surface migration effect and lateral avapor-phase diffusion effect for InGaAsP/InP narrow-stripe selective metal-organic vapor-phase epitaxy [ J ]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, **208**(1~4): 130 ~ 136
  - 6 M. Gibbon, J. P. Stagg, C. G. Cureton *et al.*. Selective-area low-pressure MOCVD of GaInAsP and related materials on planar InP substrates [ J ]. *Semicond. Sci. Technol.*, 1993, **8**: 998 ~ 1010
  - 7 G. B. Stringfellow. Organometallic Vapour Phase Epitaxy: Theory and Practice [ M ] ( second edition ). San Diego, London, Boston, New York, Sydney, Tokyo, Toronto: Academic Press, 1999. 157
  - 8 T. Takiguchi, T. Itagaki, M. Takemi *et al.*. Selective-area MOCVD growth for 1.3  $\mu\text{m}$  laser diodes with a monolithically integrated waveguide lens [ J ]. *Journal of Crystal Growth*, 1997, **170**(1~4): 705 ~ 709

## 半导体 DFB 激光多波长锁定器

密集波分复用( DWDM )技术是扩大光纤通信传输容量的有效途径,国际通信联盟( ITU )规定了光纤中光载波信道间距为 100 GHz 或 50 GHz,相应的波长间距分别为 0.8 nm 和 0.4 nm,这便要求各信道上的 DFB 激光器的波长有较高的稳定度,例如波长漂移  $< 2$  GHz。中国科技大学物理系采用高度热稳定材料制成的 F-P 标准具作波长传感,DFB 激光器作副载波小幅度调制,由波长漂移的差分信号对 DFB 激光器进行温度控制和波长锁定的方案,经过一年的研制实现了 8 个波长的锁定。经测试,所研制的

半导体 DFB 激光多波长锁定器样机的性能指标为:在  $-5^{\circ}\text{C}$  到  $45.0^{\circ}\text{C}$  温度变化范围内,激光波长漂移为 1.9 GHz;F-P 标准具在  $14^{\circ}\text{C}$  到  $49.0^{\circ}\text{C}$  范围内透射峰值波长漂移量  $< 0.01$  nm。

( 中国科学技术大学,安徽合肥 230026  
 谢建平,赵天鹏,明海,许立新,吴云霞,  
 王沛,王克彦,黄文财,陈曦曜,王安廷,  
 吕亮,沈锋,蔡许  
 收稿日期 2002-05-31 )