

文章编号: 0258-7025(2007)08-1055-04

垂直腔面发射激光器中选择性 氧化工艺稳定性研究

马建立, 郝永芹, 钟景昌, 赵英杰, 李海军, 乔忠良, 冯源
(长春理工大学高功率半导体激光器国家重点实验室, 吉林 长春 130022)

摘要 选择性氧化工艺已经成为制备高性能垂直腔面发射激光器(VCSEL)的关键技术,氧化后形成的氧化层提供了良好的电限制和折射率导引,但选择性氧化速率是呈线性规律还是抛物线规律仍存在很大的争议。在多种温度条件下,做了环形沟槽和环形分布孔的氧化实验,这是在垂直腔面发射激光器中采用的两种结构。实验结果表明,氧化窗口形状对氧化速率的影响也依赖温度条件,并对这种实验现象给出了定性解释。

关键词 激光技术;垂直腔面发射激光器;选择性氧化;氧化速率;环形分布孔结构

中图分类号 TN 248.4 **文献标识码** A

Study on Stability of Selective Oxidation in Vertical Cavity Surface Emitting Laser

MA Jian-li, HAO Yong-qin, ZHONG Jing-chang, ZHAO Ying-jie,
LI Hai-jun, QIAO Zhong-liang, FENG Yuan

(State Key Laboratory of High Power Semiconductor Lasers,

Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China)

Abstract Selective oxidation has evolved into a key technology in fabrication of high-performance vertical cavity surface emitting lasers (VCSELs). The oxide layers have been pursued to form current apertures and index guiding. However, there exists considerable controversy whether the selective oxidation follows a linear or parabolic growth rate. Oxidation experiments have been done at different temperatures for the two ring groove and perforated ring mesa structures employed in VCSEL. Results show the influences of geometry of mesa structures on the oxide growth rate depend on temperature. Reasonable theoretical analysis is given.

Key words laser technique; vertical cavity surface emitting laser; selective oxidation; oxidation rate; perforated ring

1 引言

自从1990年美国伊利诺大学的K. Holonyak等首先在实验中发现高Al组分的 $Al_xGa_{1-x}As$ 在较高温度下与水气反应生成化学性质稳定、绝缘性能良好的氧化层后,AlAs(或高Al的 $Al_xGa_{1-x}As$)选择性氧化技术已经成为目前制作垂直腔面发射激光

器(VCSEL)的关键工艺^[1,2]。分布布拉格反射镜(DBR)中的高Al层经氧化后形成的氧化层提供了良好的电限制和折射率导引,采用这种技术制备的垂直腔面发射激光器具有目前报道的最低的阈值电流和最高的转换效率。但氧化深度随时间是呈线性规律还是呈抛物线规律,一直以来仍是人们争论的焦点^[2~6]。在文献[2]中报道了AlAs, $Al_{0.98}Ga_{0.02}As$

收稿日期: 2006-10-23; **收到修改稿日期**: 2007-03-19

基金项目: 国家自然科学基金(60306004)资助项目。

作者简介: 马建立(1980—),男,吉林人,博士研究生,目前主要从事激光技术与电子技术方面的研究。

E-mail: custmjl@163.com

导师简介: 钟景昌(1938—),男,吉林人,教授,博士生导师,目前主要从事半导体激光和半导体光电子学理论与技术方面的研究。E-mail: zhongjingchang666@yahoo.com.cn

或 $\text{Al}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{As}$ 三种高铝层的选择性氧化是线性生长规律;文献[3,7]中报道较短时间内氧化深度随时间呈线性变化,较长时间后氧化深度随时间呈抛物线变化。Alonzo 等分析了台面的圆柱形状对 AlAs 氧化的影响,但他们并未考虑温度的影响^[8];文献[3]提到当环形氧化沟槽的直径小到一定程度后,氧化速率会出现加快的现象。可见,台面形状也是影响氧化速率的一个因素。我们已经研制出用环形分布孔取代环形沟槽作为氧化窗口的垂直腔面发射激光器^[9],通过比较两种结构的氧化现象,得出了与以往文献报道不同的结果,尤其是氧化窗口形状对氧化速率的影响也依赖温度条件。

2 实验过程

垂直腔面发射激光器外延片是在 $n+\text{GaAs}$ 衬底上利用分子束外延(MBE)技术生长而成。下部分布布拉格反射镜包含 34 对 n 型 Si 掺杂的 $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}/\text{GaAs}$,每层的光学厚度为 $\lambda/4$ 。有源区腔长为 1λ ,其中包含 3 个 $\text{GaAs}-\text{AlGaAs}$ 量子阱。顶部分布布拉格反射镜包含 24 对 p 型 C 掺杂的 $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}/\text{GaAs}$ 对,及一层 $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ 的高铝层,高铝层插在有源区上方第四对分布布拉格反射镜处。

按照图 1(a),(b)两种方案(环形沟槽和环形分布孔)刻蚀出氧化窗口。按照图 2 所示实验装置,样品放在电加热炉中,炉温变化范围 $350\sim 458\text{ }^\circ\text{C}$;同时通入携带水蒸气的氮气,氮气流量为 $1.0\sim 1.4\text{ L/min}$;恒温水域温度 $80\sim 95\text{ }^\circ\text{C}$ ^[10]。文献[11]中报道氧化后的收缩程度与待氧化层的组分有关。实验中用相同的样品在氧化后做适当处理,也可以减小由收缩造成的开裂和断层现象。图 3(a)~(d)均为在扫描电子显微镜下拍摄的氧化样品经处理后的截面照片。图 3(a),(b)为氧化后未做处理的样品截面照片,放大倍率为 10000 倍,可以看到高铝层

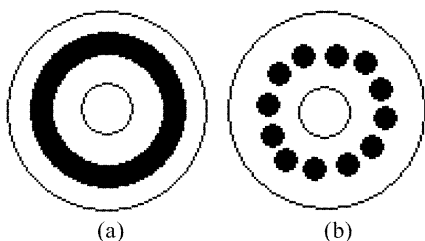


图 1 环形沟槽(a)与环形分布孔(b)结构示意图
Fig. 1 Sketches of mesas with ring groove (a) and perforated ring (b)

经氧化后已经断裂;图 3(c),(d)为氧化后做处理的样品截面照片,图 3(c)的放大倍率为 7000 倍,图 3(d)的放大倍率为 30000 倍。在图 3(d)中可清晰看到分布布拉格反射镜结构中高铝层的氧化前沿。可见适当的处理也有助于减小氧化层的收缩程度,减小氧化层与 GaAs 层间的应力,有效抑制断层、开裂等现象。

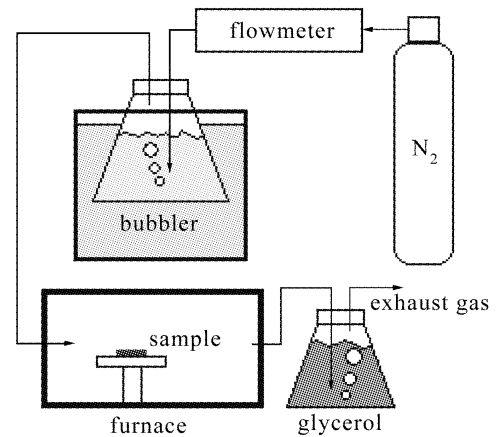


图 2 氧化实验装置

Fig. 2 Experimental setup for oxidation

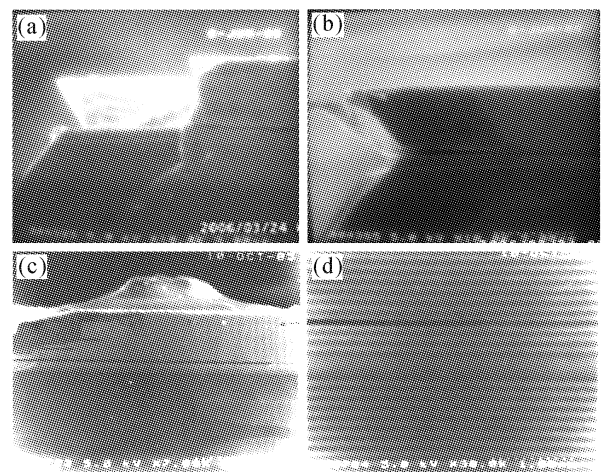


图 3 样品的扫描电子显微镜照片

Fig. 3 Cross-section of samples by scanning electron microscope

3 结果与讨论

实验结果如图 4 所示,氧化速率随炉内温度的升高而加快。从 $350\sim 435\text{ }^\circ\text{C}$,氧化速率几乎增长 10 倍,可见,选择性氧化对温度非常敏感,这与文献[7,12]报道一致。图 5(a),(b)为两种台面结构在不同炉温下,氧化深度随时间的变化曲线。可见,温度在 $350\sim 435\text{ }^\circ\text{C}$ 之间的环境下,氧化深度与时间基本呈线性关系,这与文献[2,7]基本一致。环形沟槽台面的氧化速率在 $435\text{ }^\circ\text{C}$ 时约为 $1.5\text{ }\mu\text{m/min}$,比

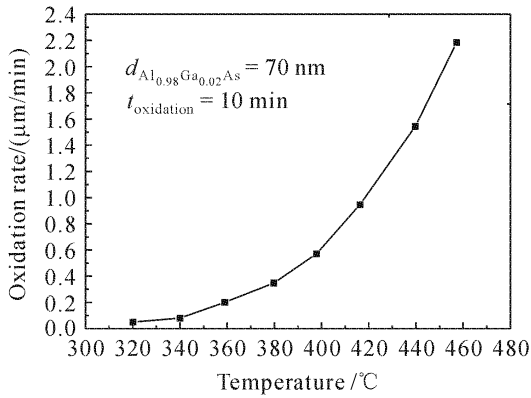


图 4 环形分布孔结构的氧化速率与温度的曲线

Fig. 4 Plot of oxidation rate versus temperature for mesas with perforated ring

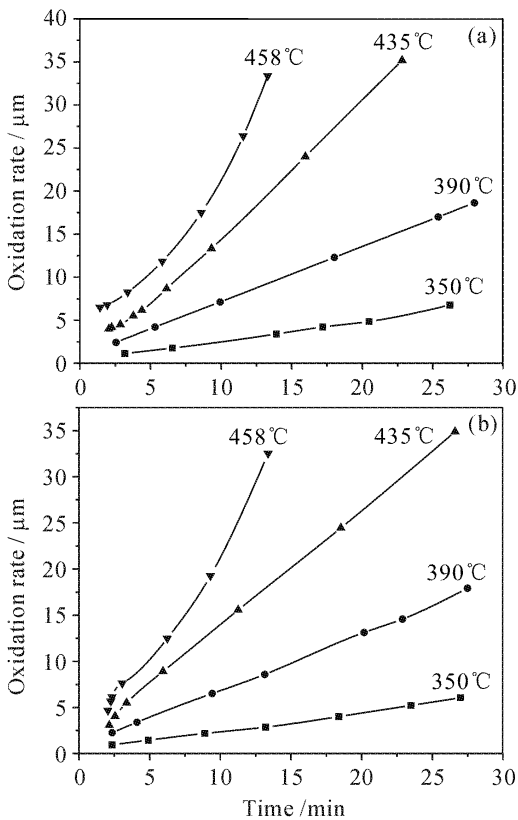


图 5 不同温度下环形沟槽结构(a)和环形分布孔结构(b)的氧化深度随时间变化曲线

Fig. 5 Measured oxidation depth versus time for mesas with ring groove (a) and perforated ring (b) at different temperatures

环形分布孔结构在该点的速率快 $0.27 \mu\text{m}/\text{min}$ 。在温度为 458°C 的环境下,两种结构的氧化过程都呈现出近似抛物线的氧化规律,但在氧化初始阶段,二者的曲线有些不同。

在图 5(a), (b) 中, 温度较低时, $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ 的氧化过程呈线性规律延伸, 温度较高时氧化过程呈近似抛物线规律延伸。文献[8]报道, 对于环形和正方形沟槽的台面结构, 由于氧化波前的表面积随

着氧化的推进而减小, 这种效应会导致氧化速率的增加。文献[3]中也提到当氧化孔径小到一定程度后, 氧化速率会出现猛增现象。但是, 温度较低时, 离子和分子的热运动较慢, 扩散穿过氧化物的离子和分子不充足, 即氧化波前的氧化剂浓度不足, 这种条件下氧化波前面积的减小并不会引起氧化速率的增加, 因此选择性氧化速率呈现出线性延伸规律, 台面结构的氧化窗口形状对氧化速率影响很小。而在温度较高时, 离子和分子的热运动较快, 氧化剂扩散的速度足以克服氧化深度增加的影响, 氧化波前有充足的氧化剂供应, 因此随着氧化波前面积的减小, 氧化速率将增加, 即台面结构的形状对氧化速率的影响很大, 并且氧化波前所围成的半径越小, 氧化的速率加快得越大。对于我们研制的环形沟槽结构的台面, 较高温度时氧化速率随氧化波前曲率的增加而增加(图 4)。我们期望环形分布孔结构的台面也会有相似的氧化行为, 尽管它们在氧化深度与时间的依赖关系上略有不同。事实上, 我们从实验(图 5)中发现, 二者的最初氧化行为有很大不同。

假定氧化时间等于氧化剂扩散到氧化物波前所需的时间与氧化剂在波前处的反应时间之和, 即

$$t_{\text{oxidation}} = t_{\text{diffusion}}(D, x_0) + t_{\text{reaction}}(K, x_0), \quad (1)$$

式中 K 为与反应速率相关的参数, $K = R/\rho\sigma$, R 为反应速率(单位: 原子数/秒), ρ 为氧化物中氧化剂分子的浓度, σ 为氧化波前的表面积。 D 为氧化剂在氧化物薄膜中的扩散常数。根据文献[8]中论述, (1) 式还可以表述为

$$t = \frac{x_0}{K} + \frac{x_0^2}{k_D}, \quad (2)$$

其中

$$k_D = 4D[\text{Erf}^{-1}(0.5)]^2, \quad (3)$$

x_0 为氧化深度, $\text{Erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dx$ 为误差函数。

温度较低时, 氧化剂在氧化物薄膜中的扩散常数 D 很小, 由(3) 式知 k_D 很小, 则(2) 式右边第二项很大, 所以 K 对总的氧化时间 t 无明显影响。反之, 温度较高时 k_D 很大, (2) 式右边第一项对总时间 t 的贡献明显, 即 K 对总的氧化时间 t 的影响不能再忽略。高温时, 分子运动剧烈, 有充足的氧化剂分子进入氧化前沿, 所以对于稳态的氧化过程, 可以认为 R 和 ρ 是常数, 即与氧化深度 x_0 无关。对于环形沟槽的台面(图 1(a)), 氧化波前的表面积 σ 随氧化的推进而减小, 由(2) 式可知, 氧化速率随着氧化波前逼近台面的中心逐渐增大。对于环形分布孔的台面(图

1(b)),氧化是从多个分离的孔开始的,因此各孔总的氧化波前表面积 σ 逐渐增大,当这些波前刚好相遇时 σ 达到最大值,然后 σ 又随氧化的进行而减小,氧化速率出现了高温下开始阶段速率降低而后又增大的情形。通过分析两种结构台面初始阶段不同的氧化行为,恰好证明了我们的观点:高温下选择性氧化受氧化窗口形状的影响。

4 结 论

在不同温度的湿法氧化条件下,对环形沟槽结构和环形分布孔结构的氧化,得到了与以往报道不同的结果。实验中,同时考虑了温度和氧化窗口对氧化速率的影响,得到了在 350~435 °C 之间的氧化温度下,环形沟槽结构和环形分布孔结构的氧化深度与时间基本呈线性关系;当温度达到 458 °C 时,环形沟槽结构的氧化深度随时间呈抛物线关系,环形分布孔结构的氧化速率先有个减慢趋势,后又呈抛物线变化。所以在温度较低时,氧化速率基本不受氧化窗口形状的影响;温度较高时,氧化速率容易受到氧化窗口形状的影响。

参 考 文 献

- Hao Yongqin, Liu Wenli, Zhong Jingchang *et al.*. A new process in fabrication of vertical-cavity surface emitting laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(4):443~446
郝永芹,刘文莉,钟景昌等. 垂直腔面发射激光器制作新工艺[J]. *中国激光*, 2006, **33**(4):443~446
- Kang Xiangning, Song Guofeng, Ye Xiaojun *et al.*. Effect of high aluminum AlGaAs oxidized layers on vertical-cavity surface-emitting lasers [J]. *Chinese J. Semiconductors*, 2004, **25**(5):589~593
康香宁,宋国峰,叶晓军等. 高铝 Al_xGa_{1-x}As 氧化层对垂直腔面发射激光器的影响[J]. *半导体学报*, 2004, **25**(5):589~593
- Dong Limin, Guo Xia, Qu Hongwei *et al.*. Study on Al_{0.98}Ga_{0.02}As wet oxidation [J]. *Chinese J. Semiconductors*, 2005, **26**(1):197~201
董立闻,郭霞,渠红伟等. Al_{0.98}Ga_{0.02}As 的湿法氧化规律[J]. *半导体学报*, 2005, **26**(1):197~201
- Marek Osinski, Tengiz Svimonishvili, Gennady A. Smolyakov *et al.*. Temperature and thickness dependence of steam oxidation of AlAs in cylindrical mesa structures [J]. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 2001, **13**(7):687~689
- Kent D. Choquette, K. L. Lear, R. P. Schneider *et al.*. Fabrication and performance of selectively oxidized vertical-cavity lasers [J]. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 1995, **7**(11):1237~1239
- M. Ochiai, G. E. Giudice, H. Temkin *et al.*. Kinetics of thermal oxidation of AlAs in water vapor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(14):1898~1900
- Yue Aiwen, Zhang Wei, Zhan Dunping *et al.*. High slope efficiency and high power 850 nm oxide-confined vertical cavity surface emitting lasers [J]. *Chinese J. Semiconductors*, 2003, **24**(7):693~696
岳爱文,张伟,詹敦平等. 高斜效率高功率 850 nm 氧化限制型垂直腔面发射激光器[J]. *半导体学报*, 2003, **24**(7):693~696
- A. C. Alonzo, X. C. Cheng, T. C. McGill. Effect of cylindrical geometry on the wet thermal oxidation of AlAs [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**(12):6901~6905
- Hao Yongqin, Zhong Jingchang, Xie Haorui *et al.*. A new process for improving performance of VCSELs [J]. *Chinese J. Semiconductors*, 2005, **26**(12):2290~2293
郝永芹,钟景昌,谢浩锐等. 一种提高垂直腔面发射激光器性能的新工艺[J]. *半导体学报*, 2005, **26**(12):2290~2293
- Zhao Lumin, Wang Qing, Yan Changling *et al.*. 980 nm high power vertical cavity surface emitting laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(2):142~144
赵陆民,王青,晏长岭等. 980 nm 高功率垂直腔面发射激光器[J]. *中国激光*, 2004, **31**(2):142~144
- Li Ruoyuan, Wang Zhanguo, Xu Bo *et al.*. Wet oxidation of Al_xGa_{1-x}As/GaAs distributed Bragg reflectors [J]. *Chinese J. Semiconductors*, 2005, **26**(8):1519~1523
- Zhang Yi, Pan Zhong, Du Yun *et al.*. Influence of process condition of AlAs selective wet oxidation on oxidizing rate [J]. *Chinese J. Semiconductors*, 1999, **20**(3):260~264
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[J]. *半导体学报*, 1999, **20**(3):260~264