

## 面向 VCSEL 的 $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ 薄膜湿法氧化的研究

林涛<sup>1</sup>, 张天杰<sup>1</sup>, 李晶晶<sup>1</sup>, 郭恩民<sup>1</sup>, 宁少欢<sup>1</sup>, 段玉鹏<sup>2</sup>,  
林楠<sup>3</sup>, 祁琼<sup>3</sup>, 马骁宇<sup>3</sup>

(1. 西安理工大学 电子工程系, 西安 710048; 2. 西北大学 物理学院, 西安 710069; 3. 中国科学院 半导体研究所, 光电子器件国家工程中心, 北京 100083)

**摘要:** 为了系统研究 VCSEL 制作中的湿法氧化过程和机理, 设计了专门的材料结构并采用 MOCVD 技术进行外延生长。对经过光刻和干法刻蚀形成的台面结构样品进行不同时间的湿法氧化, 由表面形貌及断面结构来确定氧化程度。研究发现, 氧化时间较短时,  $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$  层的横向氧化深度随氧化时间呈线性变化; 随着氧化时间增加, 横向氧化深度与氧化时间呈抛物线变化, 并渐趋于饱和。此外实验中发现  $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$  层的湿法氧化速度可比  $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$  层高一个数量级, 且  $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$  层的湿法氧化速度随其层厚增加而增大。最后根据修正的一维 Deal-Grove 氧化模型计算了受限空间内  $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$  层横向氧化深度随氧化时间的变化关系。

**关键词:** 垂直腔面发射激光器; 湿法氧化; 砷化铝镓; 金属有机化学气相淀积

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Wet Oxidation Process to $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ Layer for the Vertical-Cavity-Surface-Emitting-Laser Fabrications

LIN Tao<sup>1</sup>, ZHANG Tian-Jie<sup>1</sup>, LI Jing-Jing<sup>1</sup>, GUO En-Min<sup>1</sup>, NING Shao-Huan<sup>1</sup>,  
DUAN Yu-Peng<sup>2</sup>, LIN Nan<sup>3</sup>, QI Qiong<sup>3</sup>, MA Xiao-Yu<sup>3</sup>

(1. College of Automation and Information Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. College of Physics, Northwestern University, Xi'an 710069, China; 3. National Engineering Research Center for Optoelectric Devices, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** To study the wet oxidation process and mechanism in the Vertical-Cavity-Surface-Emitting-Laser (VCSEL) fabrications, a special material structure was designed and grown by the Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) method. The samples formed by photolithography and dry etching were subjected to wet oxidation for different time, and the oxidation degree was determined by the surface morphology and the cross-sectional structure. In this study, a linear tendency was revealed between oxidation depth and oxidation time during a relatively short oxidation period, then it transformed into parabolic tendency and gradually became saturated with increasing oxidation time. Moreover, it was found that the oxidation rate of  $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$  was higher than that of  $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$  layer by one order of magnitude, and the speed of oxidation processing was accelerated as the  $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$  layer thickened. Finally, the lateral oxidation process of  $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$  layer in the confined space was interpreted by a modified one-dimensional Deal-Grove model.

**Key words:** VCSEL; wet oxidation; AlGaAs; MOCVD

收稿日期: 2017-03-22; 收到修改稿日期: 2017-07-07

基金项目: 国家自然科学基金(61306057); 陕西省自然科学基金(2017JM6042)

National Natural Science Foundation of China (61306057); Natural Science Basic Research Plan in Shaanxi Province of China (2017JM6042)

作者简介: 林涛(1977-), 男, 博士, 副教授. E-mail: lltlntao@163.com

垂直腔面发射激光器(VCSEL)具有圆形光斑、小发散角、窄线宽、好的动态单模性、易与光纤耦合、高可靠性等优势,近年来在激光照明<sup>[1]</sup>、激光泵浦、激光加工等领域已经和边发射半导体激光器有着同等重要的地位<sup>[2]</sup>。进行电流限制和光学限制对于 VCSEL 器件获取高效率激光输出至关重要,常用的方案有环形电极、质子注入型、嵌入型、空气柱型、选择氧化层等<sup>[3]</sup>。湿法氧化具有工艺简单和可靠性高的优势,成为批量制造 VCSEL 中选择氧化层的关键技术。利用湿法氧化工艺对芯片外延层中某一层材料组分进行特殊设计,通过刻蚀的开口对暴露在外的这层结构进行横向氧化形成电绝缘的选择氧化层。湿法氧化形成的光电限制孔具有良好的电限制和折射率导引,使得 VCSEL 可以实现极低的阈值电流和较高的电光转换效率<sup>[4]</sup>。

对于 AlAs 或者  $x$  接近于 1 的  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  层,湿法氧化具有很高的选择性,并能生成致密、绝缘的氧化物对载流子进行横向限制,同时氧化物的低折射率能提供光学横向限制,减少光的衍射损耗和散射损耗,使得制作极小尺寸和极低功耗的 VCSEL 成为可能<sup>[5]</sup>。但是湿法氧化存在着精确控制氧化孔径尺寸较难的问题,且形成的氧化层在后续的高温过程中易出现分层等不足。氧化层的不稳定性可以通过预加热处理、适当降低炉温、延长氧化时间及后退火工艺等方法来解决<sup>[6]</sup>,因此精准控制氧化孔径对提高 VCSEL 的光电特性尤为重要。

除了 Al 含量对氧化工艺有明显影响外, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  的湿法氧化对温度也极其敏感,温度过高会使氧化速率显著增加,难以精确控制氧化深度<sup>[7]</sup>。因此为了保证氧化的均匀性和重复性,有必要对  $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$  层的湿法氧化过程进行细致研究,以便获得可靠的工艺参数。本工作设计了专门用于湿法氧化实验的 976 nm 激光器外延结构,进行不同时间的氧化实验,通过观察氧化样品的表面形貌及断面结构,得到氧化深度与氧化时间的关系,最后建立数学模型对  $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$  结构层的横向湿法氧化过程进行了理论分析。

### 1 实验方法

图 1 为实验设计的专门用于湿法氧化实验的材料结构。材料结构采用 AIX200/4 R&D 型金属有机化学气相淀积(MOCVD)系统生长而成,生长温度 650~725℃,生长气压 10000 Pa,源材料为三甲基镓(TMGa)、三甲基铟(TMIn)、三甲基铝(TMAI)、砷烷( $\text{AsH}_3$ )和磷烷( $\text{PH}_3$ )。衬底选用 0°偏角的 n-GaAs,在

其(100)面上依次生长了: n-GaAs 缓冲层,掺杂浓度为  $2\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  的 n- $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$  层,掺杂浓度为  $1\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  的 n- $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$  层,未掺杂  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  层,未掺杂 GaAs 层,12 对应变补偿量子阱结构(9 nm 的  $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{As}$  量子阱,8 nm 的  $\text{GaAs}_{0.8}\text{P}_{0.2}$  量子垒),未掺杂 GaAs 层,未掺杂  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  层,未掺杂  $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$  层,未掺杂  $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$  层,未掺杂 p-GaAs 缓冲层, $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$  层,p-GaAs 欧姆接触层。其各层的设计厚度如图 1 所示。

外延生长完成后,采用 XRD 摇摆曲线分析各层材料的组分和周期性结构的厚度信息。湿法氧化前,首先按照 VCSEL 器件的结构参数进行光刻和干法刻蚀来形成规则分布的圆台结构,然后再控制不同的氧化时间,系统研究  $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$  层的湿法氧化。图 2 为湿法氧化装置结构示意图,该装置主要由载气通道、水蒸气发生器、氧化加温装置、尾气处理装置四个部分组成。氧化反应中的载气为高纯氮气,其流速由气体流量计控制;水蒸气是由水蒸气发生器中的恒温水浴产生;氧化加温装置控制氧化区域的温场分布和气流分布;尾气处理装置对反应后产生的尾气进行无公害处理。

将已刻蚀形成氧化台阶的样品清洗处理后分为四组,分批进行氧化实验。氧化时间分别为 15、20、25 和 30 min,  $\text{N}_2$  的流速为 1.5 L/min,恒温水浴温度为 90℃,氧化温度为 400℃。升温时,仅通入干燥的  $\text{N}_2$  进入高温管式电炉,待高温管式电炉温度稳定后再通过三通转换阀门,使得  $\text{N}_2$  携带水蒸气经过样品表面,从而对  $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$  层进行横向氧化。实验时保持总的气流量不变,以获取均匀的氧化效果。为了减小新生成的氧化层与相邻 GaAs 层间的热应力<sup>[8-9]</sup>,有效抑制断层和开裂现象,氧化完成后缓慢降温并继续通干燥的  $\text{N}_2$  气直至完全冷却。

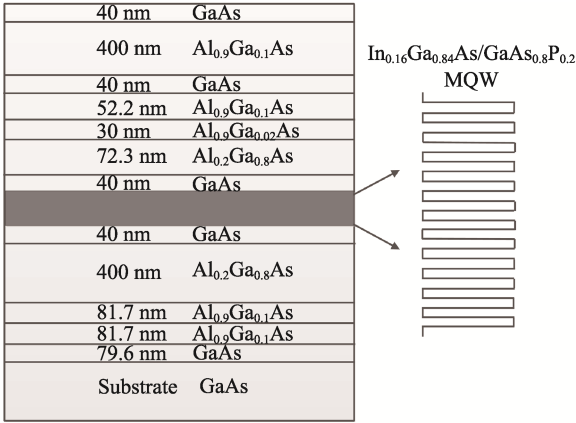


图 1 湿法氧化实验的材料结构  
Fig. 1 Material structure for wet oxidation experiment

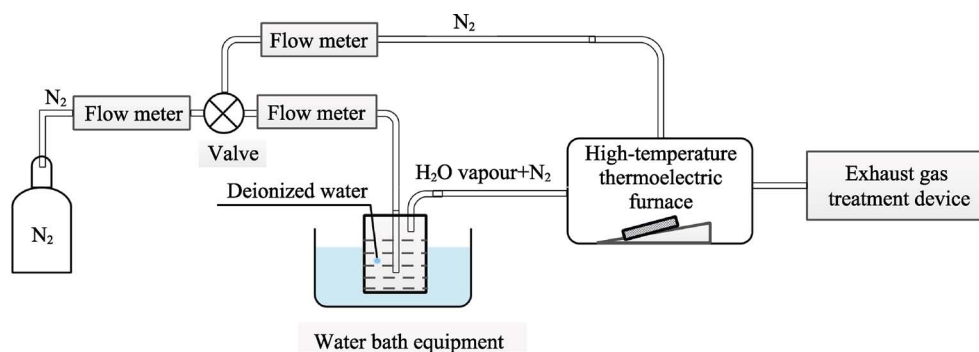


图 2 湿法氧化装置结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of wet-oxidation equipment

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料结构的结晶状况分析

图 3 为材料结构的 XRD 图谱, 图中 S 峰为结构中 GaAs 衬底的衍射峰;  $L_1$  和  $L_2$  峰分别为  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ 、 $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$  外延层的衍射峰;  $L_3$  峰为有源区中  $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{As}$  多量子阱层的总体衍射峰。从图 3 的摇摆曲线可以计算出生长的  $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$  层实测组分为  $\text{Al}_{0.8861}\text{Ga}_{0.1139}\text{As}$ , 晶格失配为  $1276 \times 10^{-6}$ ; 生长的  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  层实测组分为  $\text{Al}_{0.191}\text{Ga}_{0.8089}\text{As}$ , 晶格失配为  $275 \times 10^{-6}$ ; 生长的  $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{As}$  层实测组分为  $\text{In}_{0.162}\text{Ga}_{0.838}\text{As}$ , 晶格失配为  $11151 \times 10^{-6}$  [10]。根据各卫星峰 F 的位置可计算出  $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{As}$  /  $\text{GaAs}_{0.8}\text{P}_{0.2}$  应变补偿量子阱有源区的周期性厚度为  $(16.8 \pm 0.5) \text{ nm}$ , 补偿后的晶格失配为  $309 \times 10^{-6}$ 。测试结果表明, 所生长的材料结构的组分及厚度满足设计允许的误差范围。

### 2.2 材料结构的层厚信息

选取 MOCVD 法生长的材料结构样片进行断面 SEM 测试, 且测试前用显结液轻微腐蚀端面以获取比较明显的对比度, 图 4 为材料结构的断面 SEM 照

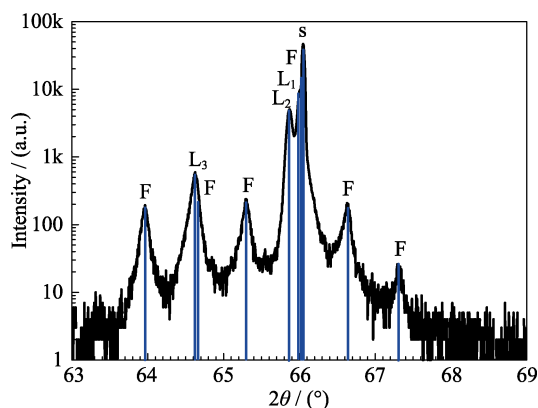


图 3 材料结构的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of the material structure

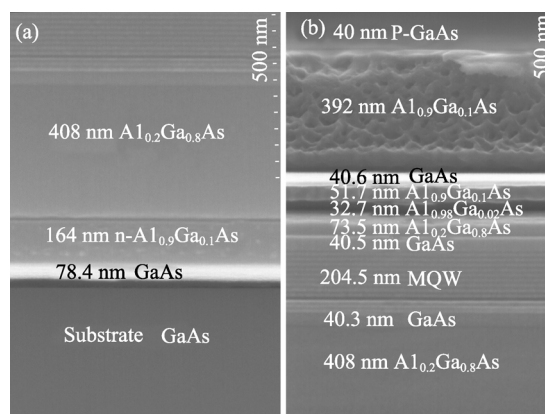


图 4 材料结构的断面 SEM 照片

Fig. 4 Cross-section SEM images of the material structure  
(a) Lower part; (b) Upper part

片, 由于视场原因断面结构分成两部分显示。结构中材料组分、掺杂及腐蚀程度不同使得各层呈现出不同的衬度和对比度。两图均可看出各外延层的界面陡峭, 平整光滑, 无明显晶体缺陷。图 4(a)中可以看出显结液对  $\text{n-Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$  产生了一定腐蚀, 化学腐蚀起始于异质结界面处, 尤其是在 GaAs 缓冲层和  $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$  层的界面处反应尤为严重, 这可能是由于缓冲层中晶体缺陷较多, 异质结处晶格失配引起的缺陷态密度高, 化学活性强。图 4(b)中明暗相间的周期性条纹区域为多量子阱有源区; 颜色最深的层为  $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$  层, 由于该层 Al 组分最高, 腐蚀速度很快, 材料断面呈黑色衬度, 同时该层的快速腐蚀对其下的  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  层也造成了额外腐蚀; 位于断面上部的 392 nm 的  $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$  层腐蚀较多, 该层疏松多孔, 呈蜂窝状; 但对于结构顶部的 p-GaAs 欧姆接触层并未受到明显影响。从材料结构的断面信息来看, 对于 GaAs 材料和低 Al 组分的 AlGaAs 材料, 显结液腐蚀较慢, 各层断面完整; 而对于高 Al 组分的  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  材料, 腐蚀速度很快, 对其断面造成了明显的腐蚀损伤, 且对相邻层的腐蚀也有一定影响。并且层厚较厚时,  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  材料

腐蚀速度很快,且均匀性较差,由于Al的活性较强,使得高Al组分材料易被腐蚀和氧化,合理利用这一特性,便可使高Al组分氧化成 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层来实现新的应用。

### 2.3 湿法氧化结果分析

侯立峰等<sup>[11]</sup>和黄静等<sup>[12]</sup>曾研究了 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的湿法氧化过程,实验发现温度、组分等对其有很大的影响。在此基础上,本工作仅研究氧化时间对台面氧化的影响。实验中采用干法刻蚀工艺制作的圆形台面直径为 $90\text{ }\mu\text{m}$ ,参考文献[13]中的工艺参数后,氧化时间分别设定为15、20、25、30 min,图5为不同氧化时间各样品的表面形貌。由于 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 层氧化后折射率降低,在显微镜下便呈现出不同的颜色,氧化部分的颜色变为橙黄色,而未氧化部分呈棕色。测量两部分的尺寸可以得到氧化孔径的大小。图5(a)为氧化时间15 min的台面表面形貌,测得圆形的限制孔径为 $66.8\sim 67.2\text{ }\mu\text{m}$ ,台面边沿处被氧化的区域较小,氧化后形成的限制孔径也呈现规则的圆形;图5(b)为氧化时间20 min的台面表面形貌,测得圆形的限制孔径为 $51.1\sim 51.9\text{ }\mu\text{m}$ ,台面边沿处被氧化的区域加宽,氧化限制孔径基本呈现圆形;图5(c)为氧化时间25 min的台面表面形貌,测得圆形的限制孔径为 $43.2\sim 44.4\text{ }\mu\text{m}$ ,氧化限制孔径呈现不规则的圆形;图5(d)为氧化时间为30 min台面表面形貌,测得圆形的限制孔径为 $41.6\sim 42.7\text{ }\mu\text{m}$ ,相比氧化时间25 min的结果,限制孔径尺寸变化不大,仍呈不规则圆形。此外,从氧化后外延结构的表面形貌图也可看出,随着氧化时间的增加,圆形台面的边沿处出现深红色区域越来越宽,分析认为这一氧化区是由外延结构中其他 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 层的湿法氧化所致。当台面处 $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ 层的横向氧化渐趋于饱和时,Al含量次高的 $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ 层将会参与到湿法氧化过程中,新形成的氧化层叠加上原来的

氧化层便呈现出新的颜色<sup>[14]</sup>。

为了具体分析各外延层的湿法氧化情况,沿各台面中心位置解理出断面,观察不同氧化时间各样品的断面图如图6所示,图中的测量位置与图5严格对应。由于材料结构中 $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ 层的Al组分最高,最易发生氧化反应。整个湿法氧化过程是从腐蚀形成的台面边沿露出的 $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ 层向中心蔓延进行的,图中黑色的细实线表示氧化层蔓延的深度,通过测量细实线的横向尺寸可得到横向氧化深度。图6(a)为氧化时间15 min时的断面图,测得氧化层自边沿向中心蔓延的氧化深度为 $9.5\text{ }\mu\text{m}$ ;图6(b)为氧化时间20 min时的断面图,测得氧化深度为 $19.4\text{ }\mu\text{m}$ ;图6(c)为氧化时间25 min时的断面图,测得深度为 $22.5\text{ }\mu\text{m}$ ;图6(d)为氧化时间30 min时的断面图,测得氧化层自边沿向中心蔓延的深度为 $23.8\text{ }\mu\text{m}$ ,相比于氧化时间25 min时的实验结果,氧化层的深度变化不大。以上实测值与图5的测量结

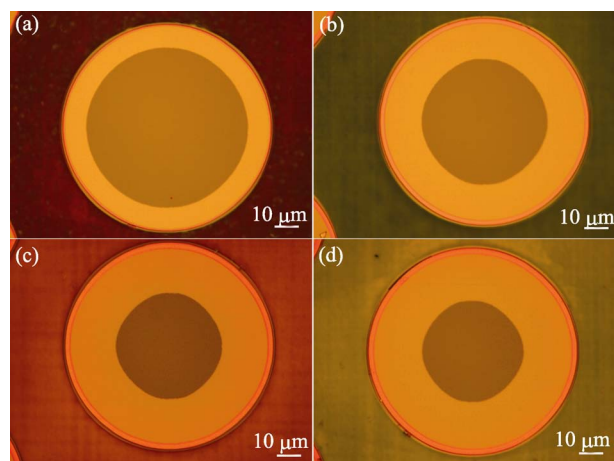


图5 不同氧化时间各样品的表面形貌图  
Fig. 5 Surface morphologies of the samples with different oxidation time  
(a) 15 min; (b) 20 min; (c) 25 min; (d) 30 min

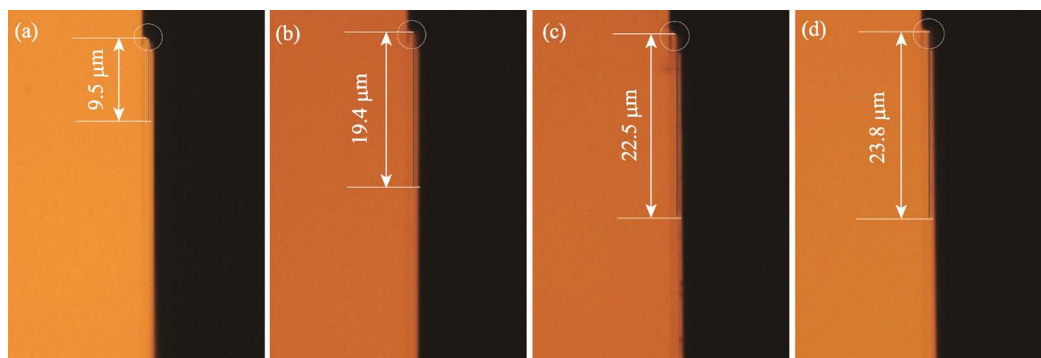


图6 不同氧化时间各样品的断面图  
Fig. 6 Cross-section SEM images of the samples with different oxidation time  
(a) 15 min; (b) 20 min; (c) 25 min; (d) 30 min



果基本一致,误差主要来源于解理时未能在圆台正中心处断开以及氧化后形成的氧化限制孔径呈非规则的圆形的影响。另外从圆台边沿处的断面测试结果来看,在  $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$  层氧化形成的细实线两侧还有颜色较深的氧化层形成,而且形成的氧化区域的宽度随着氧化时间增加不断增大。这一现象和图 5 的形貌图观测结果相符,说明随着氧化时间的增加,圆形台面的边沿处出现越来越宽深红色区域正是这些区域的氧化所造成。结合图 3、图 4 及图 5 测试结果,分析认为圆台边沿处的氧化区域是材料结构中上部 400 nm  $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$  层以及下部的两层 81.7 nm  $\text{n-Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$  层的湿法氧化所致。 $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$  层横向氧化的同时,材料结构中 Al 含量次高的  $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$  层将会参与到湿法氧化过程中,而且越厚的  $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$  层越易发生湿法氧化。从测量结果来看,  $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$  层的氧化速率要远高于  $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$  层,两者速率相差一个数量级,这主要是由于  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  的活化能与 Al 含量有着直接的依赖关系,随着 Al 含量增加,  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  活化能减小,  $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$  与  $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$  活化能相差约 0.14 eV<sup>[7]</sup>。同时比较图 5 和图 6 中台面边沿处不同厚度  $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$  层的氧化效果,可以发现过厚的  $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$  层有着比较快的氧化速率,这些区域产生的氧化层将对器件的稳定性造成不利影响,因此在器件的结构设计中要尽量避免使用较厚的  $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$  层。

图 7 为材料结构氧化深度随氧化时间的变化关系,实验数据点取值为综合表面与截面测试结果后的数值,红色曲线为拟合曲线。由拟合曲线可知,最初的一段时间里氧化深度并没有发生明显变化,当氧化时间超过 9 min 后,氧化深度随着氧化时间大致呈线性增加。氧化过程的延迟主要是由于  $\text{N}_2$  携带者  $\text{H}_2\text{O}$  蒸气进入氧化炉后,引起炉温降低后又升至

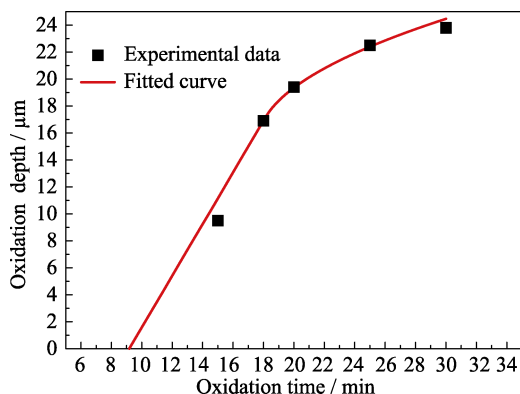


图 7 材料结构氧化深度随氧化时间的变化关系

Fig. 7 Relationship between oxidation depth and oxidation time of the material structure

设定温度需要一定的时间;另外,由  $\text{N}_2$  携带的  $\text{H}_2\text{O}$  蒸气进入高温管式电炉的量极少,  $\text{H}_2\text{O}$  蒸气在反应表面达到饱和状态需要一定的时间,故此时几乎不发生化学反应。本研究得到的延迟时间相比文献<sup>[13]</sup>中报道的延长了 5 min 左右,主要是实验中未进行更短时间的氧化。随着氧化时间增加,充足的  $\text{H}_2\text{O}$  蒸气氧化气氛形成,氧化深度随氧化时间呈线性变化。当氧化时间超过 20 min 后,氧化深度随着氧化时间的增加大致呈抛物线变化,氧化速率明显降低,渐趋于饱和。

对于 Si 材料的湿法氧化过程,一般可用一维的 Deal-Grove 模型来描述氧化深度与氧化时间的变化关系。将其应用到台面结构中  $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$  材料的横向氧化过程,建立的氧化深度与氧化时间的表达式为:

$$\frac{(d_{\text{ox}}^2 - d_0^2)}{B} + \frac{(d_{\text{ox}} - d_0)}{B/A} = t \quad (1)$$

式中  $d_{\text{ox}}$  表示氧化深度,  $d_0$  表示初始时刻  $t_0$  的氧化深度,  $t$  为氧化时间,  $B$  为与扩散过程相关的抛物线速率系数,  $B/A$  为与氧化过程及氧化界面水汽供给速率有关的线性速率系数<sup>[14-16]</sup>。

上式求导后可变换为:

$$\frac{d d_{\text{ox}}}{d t} = \frac{B}{A + 2d_{\text{ox}}} \quad (2)$$

当  $t$  较小时,公式(2)的解为:

$$d_{\text{ox}} = (B/A)(t - t_0) \quad (3)$$

表明氧化深度随氧化时间线性变化,氧化反应速率由氧化过程限制,与  $\text{H}_2\text{O}$  蒸汽在氧化物中的扩散过程无关。数据拟合后,得出  $B/A=1.87 \mu\text{m}/\text{min}$ ,  $t_0=9.09 \text{ min}$ 。

当  $t$  足够长时,公式(2)的解为:

$$d_{\text{ox}}^2 = B(t - t_0) \quad (4)$$

氧化厚度随时间呈抛物线变化,此时主要受  $\text{H}_2\text{O}$  蒸汽在氧化物中的扩散过程所限制。由于本实验氧化过程的初始阶段类似开放空间中 Si 的表面氧化,可直接按 Si 氧化过程来分析。但时间增加后氧化过程变成受限空间内的横向氧化,这不同于 Si 材料的表面氧化过程,需要对所测得的数据按修订的一维 Deal-Grove 氧化模型进行拟合分析,此时得到的氧化深度( $d_{\text{ox}}$ )和氧化时间( $t$ )之间的表达式为:

$$d_{\text{ox}} = \sqrt{B(t - t_0)} + C \quad (5)$$

其中  $C$  为修正常数。数据拟合后,得出  $t_0=17.68 \text{ min}$ ,  $B=6.62 \mu\text{m}^2/\text{min}$ ,  $C=15.44 \mu\text{m}$ 。

## 2.4 湿法氧化机理分析

由于  $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$  材料中 Al 的含量和活性都

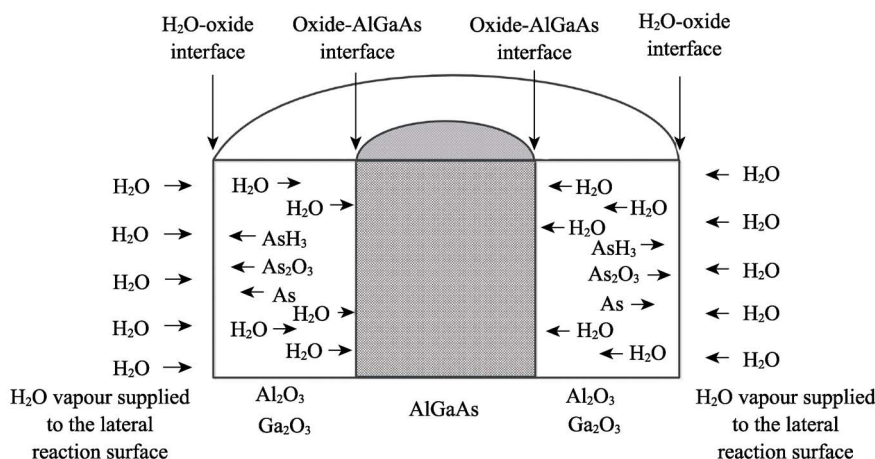
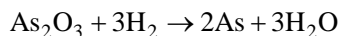
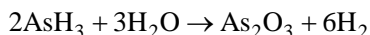
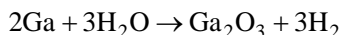


图8 台面结构中 AlGaAs 层氧化机理示意图

Fig. 8 Schematic diagram of the mechanism for AlGaAs oxidation in the mesa structure

比 Ga 高, AlGaAs 材料湿法氧化反应的实质是  $\text{H}_2\text{O}$  蒸汽与 Al 组分在高温下发生一系列氧化反应, 主要的化学方程式为:



其中  $\text{AlO}(\text{OH})$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  受热易分解生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 氧化生成物主要是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和少量的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , 生成的  $\text{AsH}_3$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、As 均为气态挥发物<sup>[8]</sup>。

图8为台面结构中 AlGaAs 层氧化机理示意图, 示意图为断面图, 主要用来描述 AlGaAs 湿法氧化中的氧化过程和扩散过程。在氧化初始阶段,  $\text{H}_2\text{O}$  蒸汽氧化剂经氧化窗口直接与暴露在外面的  $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$  层中的 Al 反应, 反应速度较快, 生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  由于体积收缩形成多孔结构, 且反应产物层较薄,  $\text{H}_2\text{O}$  分子易扩散到界面处反应, 氧化速率主要由氧化过程决定, 速度较快, 氧化层的深度随着氧化时间的增加基本呈线性关系; 当氧化层厚度变厚时, 参与反应的氧必须通过更长的距离才能够达到氧化物/AlGaAs 界面, 此时扩散过程逐渐成为限制氧化速率的主要因素,  $\text{H}_2\text{O}$  蒸气分子经多孔沿氧化层向内扩散继续与 Al 离子反应, 气态的反应生成物  $\text{AsH}_3$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、As 也可经多孔向外扩散, 氧化初期向内扩散的  $\text{H}_2\text{O}$  蒸气要多于向外扩散的气态生成物。随着反应的进行向内扩散的水蒸气和向外扩散的气态生成物的量相当, 达到动态平衡, 此时氧化趋于稳定; 当氧化层的厚度进一步加深时, 氧化

界面不断向内移动,  $\text{H}_2\text{O}$  分子难以扩散到反应界面, 氧化过程基本停止<sup>[17]</sup>。这与图7拟合的结果是相一致的。

### 3 结论

本工作设计了专门用于湿法氧化研究的材料结构, 外延片通过 MOCVD 法生长而成, XRD 晶体结构测试和 SEM 断面分析结果表明生长结构符合设计要求。研究了不同氧化时间对外延材料结构中的高 Al 层  $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$  的湿法氧化过程, 实验发现由于设备工艺原因, 当超过一定时间后才有明显的氧化层出现, 当氧化时间较短时, 氧化深度随氧化时间呈线性变化, 当氧化时间较长时, 呈抛物线变化, 曲线达到饱和后增加氧化时间会引起  $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$  层的氧化。针对测试所得到的数据通过分析和拟合, 并通过对描述 Si 氧化规律的经典一维 Deal-Grove 氧化模型进行参数修正来描述  $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$  层的氧化过程, 得出了氧化深度随氧化时间的变化关系, 并对以上实验结果进行了理论机理分析。本研究对于 VCSEL 研制过程中氧化孔尺寸的精确控制有指导意义, 为以后进一步完善 VCSEL 的性能奠定了基础。

### 参考文献:

- [1] ZHOU DE-LAI, SEURIN JEAN-FRANCOIS, XU GUO-YANG, *et al.* Progress on vertical-cavity surface-emitting laser arrays for infrared illumination applications. *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*, 2014, **97**(2): 172–176.
- [2] ZHANG JIAN-WEI, NING YONG-QIANG, ZHANG XING, *et al.* High-peak-power vertical-cavity surface-emitting laser quasi-array realized using optimized large-aperture single emitters. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2014, **53**(7): 070303–1–4.

- [3] WEIGL BERNHARD, GRABHERR MARTIN, JUNG CHRISTIAN, *et al.* High-performance oxide-confined GaAs VCSELs. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 1997, **3**(2): 409–415.
- [4] KANG XIANG-NING, SONG GUO-FENG, YE XIAO-JUN, *et al.* Effect of high aluminum algaas oxidized layers on vertical-cavity surface-emitting lasers. *Journal of Semiconductors*, 2004, **25**(5): 589–593.
- [5] QU HONG-WEI, GUO XIA, HUANG JING, *et al.* 980 nm oxide-confined vertical cavity surface emitting laser. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, **25**(3): 262–265.
- [6] DONG LI-MIN, GUO XIA, QU HONG-WEI, *et al.* The study on thermal stability of AlGaAs wet oxidation. *Laser & Infrared*, 2006, **36**(9): 871–873.
- [7] CHOQUETTE KENT D, GEIB KENT M, ASHBY CAROL I H, *et al.* Advances in selective wet oxidation of AlGaAs alloys. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 1997, **3**(3): 916–926.
- [8] LI RUO-YUAN, WANG ZHAN-GUO, XU BO, *et al.* Wet oxidation of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  distributed bragg reflectors. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2005, **26**(8): 1519–1523.
- [9] LIU GUANG-ZHENG, XU BO, YE XIAO-LING, *et al.* Four-step method for growing high-quality GaAs films on Si substrate by molecular beam epitaxy. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(11): 1263–1268.
- [10] CUI YING-XIN, XU MING-SHENG, XU XIAN-GANG, *et al.* High resolution X-ray diffraction analysis of defect density of gallium nitride epitaxial layer. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(10): 1094–1098.
- [11] HOU LI-FENG, FENG YUAN, ZHONG JING-CHANG, *et al.* Experimental study on wet oxidation process of VCSEL. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(11): 2733–2737.
- [12] HUANG JING, GUO XIA, QU HONG-WEI, *et al.* Study on  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  selective wet oxidation technology. *Infrared and Laser Engineering*, 2003, **32**(6): 647–650.
- [13] HOU LI-FENG, ZHONG JING-CHANG, SUN FU, *et al.* Study on the wet oxidation process in 808 nm VCSEL. *Acta Armamentarii*, 2010, **31**(2): 209–213.
- [14] KANG XUE-JUN, LIN SHI-MING, GAO JUN-HUA, *et al.* Room temperature CW GaAs/AlGaAs vertical cavity surface emitting semiconductor laser fabricated by selective oxidation and selective etching. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1996, **17**(11): 873–876.
- [15] KU PEI-CHENG, CHANG-HASNAIN CONNIE J. Thermal oxidation of AlGaAs: modeling and process control. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2003, **39**(4): 577–585.
- [16] DEAL B E, GROVE A S. General relationship for the thermal oxidation of silicon. *Journal of Applied Physics*, 1965, **36**(12): 3770–3778.
- [17] FENG YUAN, ZHONG JING-CHANG, HAO YONG-QIN, *et al.* Rule of oxidation rate in vertical cavity surface emitting lasers. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2008, **29**(12): 2412–2416.