[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
H01S 3/19
H01L 33/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93105938.0

[45]授权公告日 1997 年 4 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1034454C

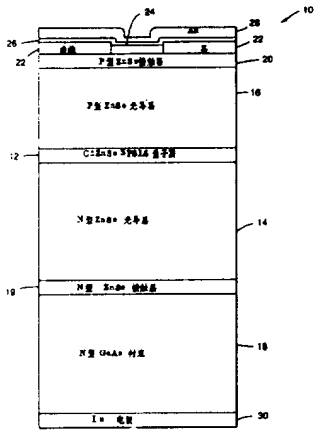
[22]申请日 93.5.21 [24]颁证日 97.1.4
[21]申请号 93105938.0
[30]优先权
[32]92.5.22 [33]US[31]07/887,468
[73]专利权人 明尼苏达州采矿制造公司
地址 美国明尼苏达州
[72]发明人 程 华 詹姆斯·M·德普伊特
迈克尔·A·哈泽 邱 军
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 王以平
审查员 陈代远

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 无包层单量子阱Ⅱ-Ⅵ族激光二极管

[57]摘要

一种无半导体包层的单量子阱Ⅱ-Ⅵ族激光二极管，它包括由覆盖在 n 型 GaAs 衬底上的 p 型和 n 型光导层。CdSe/ZnSe 短周期应变层超晶格单量子阱有源层位于两导向层之间。Au 电极从与单量子阱有源层相反的一方覆盖在 p 型导向层之上。导向层的厚度使衬底和 Au 电极能把器件产生的光束约束在有源层和导向层之间。



权 利 要 求 书

1.一种 II - VI 族化合物半导体激光二极管，其特征在于包括：

一第一种导电类型的单晶 III - V 族半导体衬底；

覆盖在衬底上的第一种导电类型的 II - VI 族半导体的第一导向层；

覆盖在第一导向层上的 II - VI 族半导体的单量子阱有源层；

覆盖在有源层上的第二种导电类型的 II - VI 族半导体的第二导向层，第一和第二导向层形成一 pn 结；

与第一导向层相对地覆盖在衬底上的第一电极层；

与有源层相对地覆盖在第二导向层上的第二电极层；以及

第一和第二导向层的厚度足以使衬底和第二电极把光束约束在有源层和第一、第二导向层内。

2.根据权利要求 1 的 II - VI 族化合物半导体激光二极管，其中，所述激光二极管的单量子阱有源层包括一 CdZnSe 层或 CdSe/ZnSe 短周期应变层超晶格层。

3.根据权利要求 1 或 2 的 II - VI 族化合物半导体激光二极管，其中，所述激光二极管的第一和第二导向层包括 ZnSe 层。

4.根据权利要求 1 的 II - VI 族化合物半导体激光二极管，其中，所述激光二极管的衬底包括一 GaAs 衬底。

5.根据权利要求 1 的 II - VI 族化合物半导体激光二极管，其中，所述激光二极管的第二电极为一 Au 电极层。

6.根据权利要求 1 的 II - VI 族化合物半导体激光二极管，其中，所述激光二极管的第一和第二导向层的总厚度在约 2 微米至 6

微米之间.

7.根据权利要求 1 的 II – VI 族化合物半导体激光二极管，其中，所述衬底包括一 GaAs 衬底;

第一和第二导向层包括总厚度在 2 微米至 6 微米 之间的 ZnSe 层;

单量子阱有源层包括一 CdSe/ZnSe 短周期应变层超晶格层;以及

第二电极包括一 Au .

8.根据权利要求 1 的 II – VI 族化合物半导体激光二极管，其中，所述激光二极管进一步包括:

在衬底和第一导向层之间的第一种导电类型的第一欧姆接触层;和

在第二导向层和第二电极层之间的第二种导电类型的第二欧姆接触层.

8.根据权利要求 1 的 II – VI 族化合物半导体激光二极管，其中，所述激光二极管的第一和第二导向层包括晶格常数与衬底的晶格常数互相匹配的层.

9.根据权利要求 1 的 II – VI 族化合物半导体激光二极管，其中，所述激光二极管的第一和第二导向层包括晶格常数与衬底的晶格常数失配的 II – VI 族半导体层.

说　明　书

无包层单量子阱 II—VI 族激光二极管

本发明涉及 II—VI 族激光二极管，更具体地说，涉及能在相对低的工作电压下有效地产生高强度光束的 II—VI 族激光二极管。

由明尼苏达市波尔街上的 3M 公司开创的研究以公开表明在世界上第一次用 II—VI 族半导体材料制造出激光二极管而达到顶峰。这些器件在光谱的蓝绿部分的 490nm 发射相干辐射。这些在 Haase 等的题为"短波长 II—VI 族激光二极管"的文章中进行了披露（1991 年物理学会会议丛书 No．120，pp9—16，GaAs 及有关的化合物的学会论文集）。

因而，继续需要改进 II—VI 族激光二极管工艺。为了达到广泛的商业应用，激光二极管在结构上必须相当简单，并且制造成本不能昂贵，这些器件还必须能在相对低的电压下工作。

本发明是一种能在相对低的电压下有效地产生高强度光束的 II—VI 族激光二极管。该器件在结构上相当简单，制造成本亦不昂贵，因为它不包括为约束激光束而提供的半导体包层。

在一个实施例中，激光二极管包括一第一种导电类型的单晶半

导体衬底。第一种导电类型的 *II—VI* 族半导体构成的第一导向层覆盖住衬底。由 *II—VI* 族半导体构成的单量子阱有源层覆盖在第一导向层上。由第二种导电类型的 *II—VI* 族半导体构成的第二导向层覆盖在有源层上，并与第一导向层形成一 *pn* 结。第一电极层从与第一导向层相对的一方覆盖住衬底，而第二电极层从与有源层相对的一方覆盖住第二导向层。第一和第二导向层的厚度要使衬底和第二电极能将光束限定在有源层和第一、第二导向层内。

在另一个实施例中，衬底包括一 *GaAs* 衬底。第一和第二导向层包括组合厚度为约 3.5 微米的 *ZnSe* 层。有源层包括一 *CdSe/ZnSe* 短周期应变层（*short—period strained—layer*）超晶格层。第二电极为金电极。

图 1 为说明根据本发明的 *II—VI* 族半导体激光二极管结构的剖面图（未按比例）。

图 2 是表示图 1 所示的那种激光二极管的损耗因子（α）和光学模式的半最大强度的全宽度（*FWHM*）（*full width at half maximum intensity*）的积与光导层厚度的函数关系的曲线。

图 3 说明能用于制造本发明的激光二极管的分子束处延（*MBE*）系统。

图 4 为图 1 所示的量子阱层的详细的横截面图。

图 5 为快门顺序（*shutter sequence*）的图解，图 3 所示的 *MBE* 系统按此顺序操作，以制造本发明的激光二极管的有源层。

图 6 是根据本发明制造的激光二极管的量子阱的横截面的高分辨率透射电子显微照片。

图 1 一般地说明本发明的 *II—VI* 族化合物半导体激光二极管 10(即,电发光器件)。激光二极管 10 包括一短周期应变层超晶格(*SPSLS*)量子阱层 12,该层被由 *N* 型 *ZnSe* 光导层 14 和 *P* 型 *ZnSe* 光导层 16 形成的 *ZnSe pn* 结所包覆。如下面更详细地描述的,量子阱层 12 是用原子层外延(*ALE*)和/或迁移增强外延(*MEE*)生长得到的高效有源层。激光二极管 10 是在一 *N* 型 *GaAs* 衬底 18 上制造出来的,它包括一层位于衬底和导向层 14 之间的 *N* 型 *ZnSe* 欧姆接触层 19。一层 *P* 型 *ZnSe* 欧姆接触层 20 覆盖在 *P* 型导向层 16 之上。一聚酰亚胺层 22 从与光导层 16 相对的一面覆盖在欧姆接触层 20 的表面上。

通过金电极 24 构成与 *P* 型欧姆接触层 20 的电接触,金电极形成在绝缘层 22 上未被覆盖的长条中。将一薄层钛层 26 和最后一层金层 28 加在绝缘层 22 上以利于引线键合 。与激光二极管 10 的下侧的电接触是由形成在衬底 18 与 *n* 型欧姆接触层 19 相对的表面上的铟电极 30 构成的。

在样品激光二极管 10 中,光导层 14 和接触层 19 均用氯掺杂成 *n* 型。在这些样品中,光导层 16 和欧姆接触层 20 均用氮掺杂成 *P* 型。下层光导层 14 掺杂的净施主浓度是 $1\times10^{17}cm^{-3}$,而上层光导层 16 掺杂的净受主浓度是 $2\times10^{17}cm^{-3}$。样品器件中的欧姆接触

层 19 和 20 均淀积至 0.1 微米厚。下接触层 19 掺杂的净施方浓度为 $1\times10^{18}cm^{-3}$。上接触层 20 掺杂的净受主浓度为 $1\times10^{18}cm^{-3}$。

将量子阱有源层 12 中产生的光导入光导层 14 和 16 内，仅由 *GaAs* 衬底 18 和金电极 24 所包覆。此激光二极管 10 获得了良好的光限制（*optical confinement*）和足够低的损耗，而无需 *II—VI* 族半导体包层。用计算机模拟选择光导层 14 和 16 的合适的厚度，这项模拟研究考虑到由光导层 14 和 16 形成的 *ZnSe* 波导，以及 *GaAs* 衬底 18 和 *Au* 电极 24 的复折射率。在 *M. R. Ramdas* 等人的“吸收和泄漏平面波导的分析：一种新方法”一文光学通讯 *Vol.* 14，*p.* 376(1989)和其中引用的参考文献公开了这类模拟方法。

图 2 为说明所需要的光学模式（对在此描述的样品为 *TE* 偏振）的损耗因子（α）和光学模式的半最大强度的全宽度（*FWHM*）的积与 *ZnSe* 层 14 和 16（图 1）的函数关系的曲线图。为了将该器件的阈值电流密度减到最小，应将此乘积降到最小。利用这一设计标准和图 2 所示的信息，样品二极管 10 中的波导的厚度（即光导层 14 和 16 的总厚度）约为 3.5 微米，在此实施例中，*N* 型光导层 14 的厚度为 2.0 微米，*P* 型光导层 16 的厚度为 1.5 微米。估计本实施例中由自由载流子吸收和散射造成的损耗为 $8cm^{-1}$。最子阱层 12 对器件的损耗及光限制特性只有相当小的影响。在上面所述的设计步骤中忽略它的存在。在理论上，总的波导厚度小于 2.0 微米会导致在衬底 18 和电极 24 中产生过量的吸收损耗。厚度为

2.5 微米时，衬底和电极的吸收损耗为 $11.7cm^{-1}$。另一方面，发现该光学模式的 *FWHM* 几乎精确地为波导厚度的一半。因此，对于厚度大于 6 微米的情况，光限性差到单量子阱层 12 实际上已不能提供足够的增益来克服上述损耗。最大的模增益与波导模式的 *FWHM* 成反比。对于 6 微米厚的波导，*FWHM* 为约 3 微米，而单量子阱的模增益可以估算为 $12cm^{-1}$。请参见，例如，*N . K . Dutta* 的文章，应用物理通讯 *Vol.* 53，*P.* 72(1982，11)。

图 3 是用于制造上面所述的激光二极管样品的分子束外延（*MBE*）系统的示例图。该 *MBE* 系统包括一具有高能电子枪 58 的生长室 54、荧光屏 60、一衬底加热器 90 和一流量监视器 62。象 54 这样的生长室是一般熟知的，并可在市场上得到。

激光二极管 10 的样品制造在 (100)晶向的掺 *Si* n^+型 *GaAs* 衬底 18 上。这类衬底可以由市售获得。用常规的或其它已知的工艺清洗和制备衬底 12，并在放入生长室 54 中之前用铟焊料将衬底 12 安装到一钼样品块上(图 3 中未示出)。

生长室 54 包括一 *Zn* 喷射盒 70、一热解 *Se* 喷射盒 72、*Cd* 喷射盒 76 和一标准 *Se*(即，Se_6)喷射盒 79。如图所示，热解 *Se* 喷射盒 72 包括一体蒸发器 84 和高温热解区 82，它提供热解 *Se*（包括 Se_2 和其它少于 6 个原子的 *Se* 分子)的源。用于生产样品激光二极管 10 的体蒸发器 84 和高温热解区 82 是按常规设计的，其详细情况及功用在 *Cheng* 等的文章"利用热解 *Se* 源的 *ZnSe* 的分子束外延生

长"*J. Vac. Sci. Technol.*, *B*8, 180(1990)中作了描述。使用 $ZnCl_2$ 源材料的 *Cl* 喷射盒 78 提供 *N* 型氯掺杂剂。*P* 型掺杂剂由氮游离基(*free—radical*)源 80 提供。游离基源 80 通过泄漏阀 88 与超纯 N_2 的源 86 相连。制造激光二极管 10 所用的游离基源 80 可从英国 *Oxfordshine* 的 *Oxford Applied Research* 有限公司购得，型号为 *MPD*21。该源的端部的源束流出口板由热解氮化硼(*PBN*)制成，其上有 9 个直径为 0.2 毫米的孔。这些源通过一根 10 英寸的外延管安装在一喷射盒的标准喷口上。制造激光二极管 10 所用的 N_2 源 86 为研究级纯的。源 86 的泄漏阀入口处的压力为 5 磅/英寸^2。

MBE 生长室 54 按 *cheng* 等的文章"*P* 和 *N* 型 *ZnSe* 的分子束外延生长"(<晶体生长>95, 512(1989))中所描述的方法工作，用 Se_6 源 79 作为 *Se* 源来分别生长样品激光二极管 10 的 *n* 型接触 19 和光导层 14。用原子层外延(*ALE*)和/或迁移增强外延(*MEE*)在激光二极管 10 的光导层 14 上生长 *SPSLS* 量子阱层 12。用这些已知技术，按 *Cd*、*Zn* 和 *Se* 的顺序覆盖单晶厚度层(即单原子层)形成量子阱层 12。量子阱层 12 的详细说明示于图 4。在该实施例中，量子阱层 12 包括在一对相邻的 *Zn* 和 *Se* 的原子层之间的相邻的 *Cd* 和 *Se* 的原子层。这一结构一般可用下列标志表述：

$$[(CdSe)_m(ZnSe)_n]_p$$

其中，*m*、*n* 和 *p* 为整数。

在图 4 所示的实施例中，$m=1$，$n=2$，$p=1$。在另一实施例中（未示出），$m=1$，$n=1-5$，$p=1-5$。由 *CdSe* 层的层数与量子阱层中的总层数（包括 *ZnSe* 和 *CdSe*）的比确定量子阱层 12 中的 *Cd* 当量浓度，量子阱层 12 的总厚度由各原子层的厚度与生长的原子层的层数相乘而得到。图 6 为样品激光二极管 10 的横截面的高分辨率透射电子显微照片的分析图，此激光二极管 10 具有一周期（*P*）等于 6 的 *SPSLS* 量子阱，此图清楚地表示量子阱的原子层结构。

由 *ALE* 和/或 *MEE* 精确达到量子阱层 12 的 *Cd*、*Zn* 和 *Se* 的原子层的成分和厚度控制。利用这些技术，通过这些顺序和定时对原子层生长进行基本控制，*Cd*、*Zn* 和 *Se* 喷射盒 76、70 和 72 的开关按此顺序和定时分别打开和关断。用于生长图 4 中所示的量子阱 12 一部分喷射盒开关顺序示于图 5。在反应物种类的顺序脉冲之间加入一特征延迟时间，以允许再蒸发过量的反应物。

在 150℃并利用热解的 *Se*（Se_2）喷射盒 76 生长出包括图 4 所示那类 *SPSLS* 量子阱层的样品激光二极管 10。快门顺序从 *Se* 开关打开开始。在至少淀积一个单原子层（约 5 秒）之后关断 *Se* 快门。然后在一短暂的延迟（约 2 秒）后打开 *Zn* 快门，以便能蒸发过量的 *Se*。接着，在至少淀积一原子层的 *Zn* 之后（约 4 秒）关断 *Zn* 快门。在关断 *Zn* 快门和再次打开 *Se* 快门之间有一短暂延迟（约 1 秒），以便蒸发稍微过量的 *Zn*。通过交替打开和关断这些快门来顺次淀积重叠的 *Cd*、*Se* 和 *Zn* 层而使生长继续进行。*Cd* 快门打开约 4 秒，

接着，在再次打开*Se*快门前延迟约1秒。然后，重复以打开*Se*快门开始的顺序而完成量子阱层12。用于生产这些样品激光二极管10的量子阱层12的*MBE*生长室54的其它工作参数如下：

*Cd*束等效压力：1.0×10^{-7}托*

*Zn*束等效压力：1.0×10^{-7}托*

*Se*热解区温度：600℃*

*Se*体蒸发器温度：250℃*

*取决于具体的*MBE*系统的配置及等离子体源的参数。

用上述方式在150℃生长出的具有*SPSLS*量子阱层12的样品激光二极管10表现出最高的量子效率。不过，具有在直到235℃生长出的*SPSLS*量子阱层的量子阱测试晶片都表现出良好的特性。对于具有在高达300℃的温度下生长出的*SPSLS*量子阱层的测试晶片也观察到了可以接受的特性。可以预料，在温度低于150℃时也能生长具有所需特性的器件。

*MBE*生长室54按*Park*等的题为"在分子束外延生长中用氮原子束掺杂*P*型*ZnSe*"的文章（应用物理通讯，57，2127（1990））中所述的方式操作，用Se_6源79生长*P*型光导层16。

通过在*MBE*生长室54内使用热解*Se*源72（即热解区82和蒸发器84）于低温下生长接触层得到了低电阻率*P*型*ZnSe*欧姆接触层20，与此同时，根据*Park*等在"在分子束外延生长中用氮原子束掺杂*P*型*ZnSe*"一文（应用物理通讯，57(20)1990年11月

12 日)中所公开的技术掺杂 P 型接触层的半导体材料。使用 cheng 等的"用热解 Se 进行分子束外延的 ZnSe 的低温生长"一文(应用物理通讯(1990,2))中所描述的低温生长技术来生产样品激光二极管 10 的接触层 20 。将衬底 18 上具有层 19 、14、12 和 16 的半导体本体加热至 250℃以下但又高到足以促使 ZnSe 的晶体生长的温度,该 ZnSe 至少用 P 型掺杂剂掺杂到净受主浓度为 $1\times10^{17}cm^{-3}$。当以约 150℃的衬底温度生长时,样品激光二极管 10 的欧姆接触层 20 中的净受主浓度达到 $1\times10^{18}cm^{-3}$。不过,可以预料,在低到至少为 130℃的生长温度下也能获得具有可接受特性的欧姆接触层 20。生长这些样品激光二极管 10 的欧姆接触层 20 所用的 MBE 生长室 54 的其它工作参数如下:

Zn 束等效压力:1.0×10^{-7} 乇*

Se 热解区温度:600℃*

Se 体蒸发器温度:250℃*

生长速率:0.3—0.6 微米/小时

表面重构(reconstruction):Zn 稳型

生长室中的氮压力:$>3.5\times10^{-7}$ 乇*

射频功率:150—250W*

*取决于具体 MBE 系统的配置和等离子体源的参数

淀积接触层 20 之后,从 MBE 生长室 54 中取出还没有完成的激光二极管 10。电极 24 包括真空蒸发在接触层 20 上,用常规的光

刻和剥离工艺成形为条状(典型宽度为20微米)的金。然后在电极24和接触层20露出的表面上加上一绝缘层22。因为绝缘物体能在低温下使用,用聚酰亚胺光刻胶比较好。制造这些样品激光二极管10时使用了*Ciba—Geigy*公司的*probimide* 408。通过掩模UV曝光和用制造者所推荐的工艺方法显影来除去直接粘在电极24上的聚酰亚胺层的条(约20微米宽),只是显影后固化(*post—development cure*)除外。为了固化显影之后的聚酰亚胺,将器件暴露在从一掩模对准器来的紫外线光线下达到能量$1J/cm^2$,并放在空气中的热板上、在120℃下烘焙3分钟。然后在该*Au*电极24和聚酰亚胺层22的暴露的表面上蒸发*Ti—Au*层26,以利于引线键合。*MBE*衬底焊接所用的*In*也用作衬底18上的电极30。将该器件相对的两端沿(110)面解理以形成侧面镜。用MgF_2和*ZnSe*的四层交替的四分之一波长的叠层包覆这些镜面,以提供90%的反射率。样品器件的腔长为约1000μm。然后,用注银环氧树脂把激光二极管10的*P*面(*P—side*)粘结到陶瓷样品架上。

本发明的激光二极管10提供出很多优点。比起用常规*MBE*生长的随机合金的量子阱,生长该量子阱层的*ALE/MEE*技术能够进行更好的成分控制,并能够更好地控制量子阱的厚度和发光效率。由增加的室温电发光和光致发光强度以及较低的激光阈值电流证明了这些特性。尽管这些样品器件的室温阈值电流(低至$1030A/cm^3$)不象带有包层的器件那么低。但这些器件表现出结构

较简单和工作电压较低(约 13V)的优点。

上面所述的实施例包括不与衬底晶格匹配的光导层。预计,通过将光导层的晶格参数与衬底的相匹配,这些器件将会表现出较长的器件寿命和改进的性能。第一和第二光导层可以包括在 GaAs 衬底上的 $ZnS_{0.06}Se_{0.34}$ 或 $Cd_{0.43}Zn_{0.57}S$,或 $In_{0.04}Ga_{0.96}$ 或 $In_{0.52}Ga_{0.48}P$ 衬底上的 ZnSe 光导层。光导层也可以由 ZnS_xSe_{1-x}、$Cd_xZn_{1-x}S$、$ZnS_{1-x}Te_x$、$Zn_{1-x}Cd_xSe$、$Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 或 $Cd_xZn_{1-x-y}Mg_yS$ 层构成,这些光导层可与 GaAs、AlAs、Gap 、$Al_xGa_{1-x}As$ 、$In_xGa_{1-x}As$、$In_xAl_{1-x}As$、$Ia_xGa_{1-x}P$、$In_xAl_{1-x}P$ 、$GaAs_{1-x}P_x$、$In_xGa_{1-x-y}Al_yAs$、$In_xGa_{1-x-y}Al_yP$、ZnSe 或 $Zn_{1-x}Cd_xS$ 这样的衬底晶格匹配。

虽然结合这些选择的实施例描述了本发明,本领域的普通技术人员应认识到可以在形式和细节上作出改变而不偏离本发明的精神和范围。例如,预期制备本申请所披露的样品激光二极管所用的发明构思很适合于制备具有由各种各样的其它 II—VI 族半导体和合金形成的 ALE/MEE 有源层和/或导向层的激光二极管。这些 II—VI 族半导体和合金有 ZnSe 、ZnTe 、ZnSeTe、CdS、CdZnSeTe 、MgZnSe 、ZnSSe、CdZnS、ZnSTe 和 CdZnTe。

说 明 书 附 图

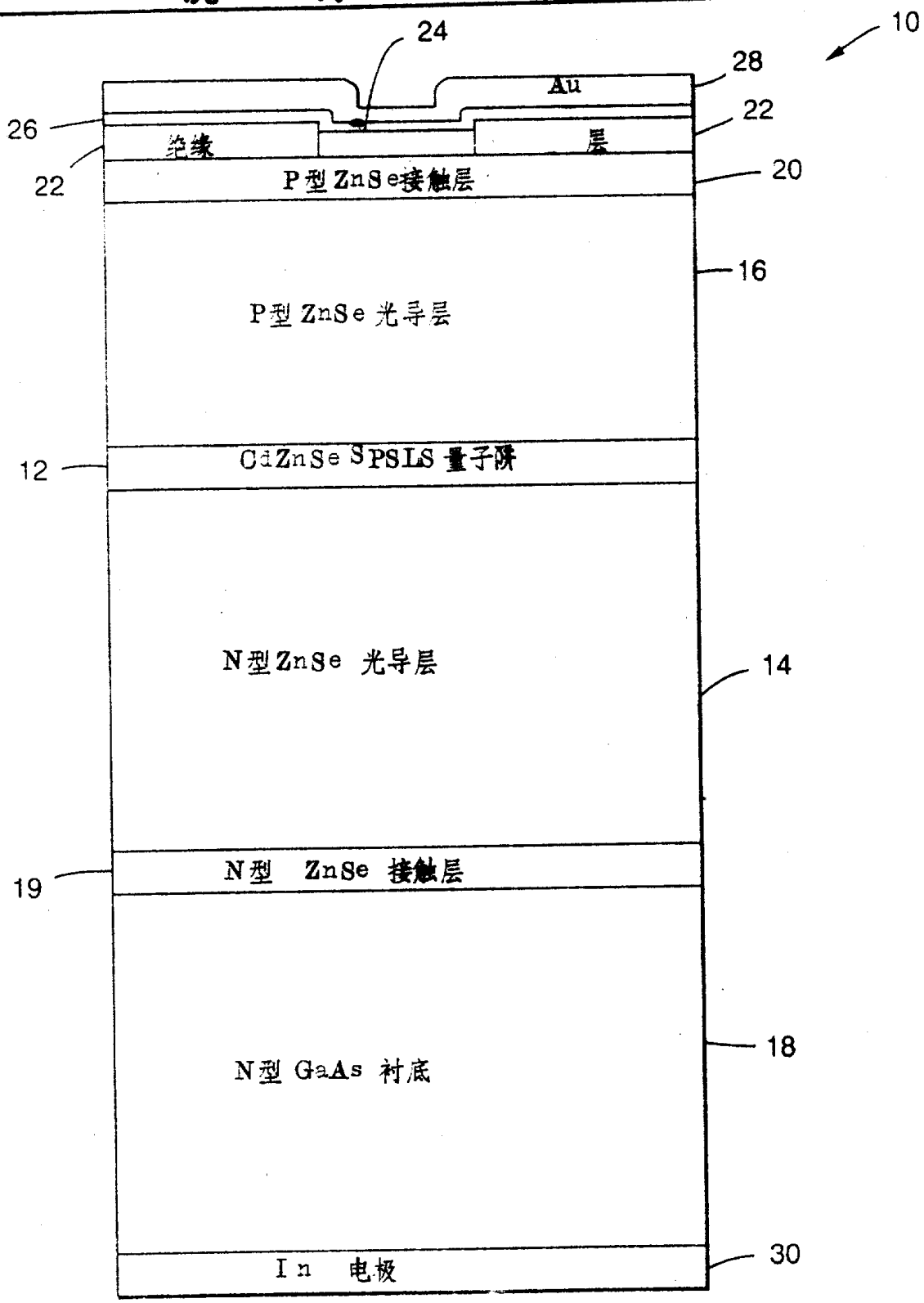

10
24
28
Au
26
22
垫缘
层
22
P型ZnSe接触层
20
16
P型ZnSe光导层
12
CdZnSe SPSLS 量子阱
N型ZnSe 光导层
14
19
N型 ZnSe 接触层
N型 GaAs 衬底
18
In 电极
30

图1

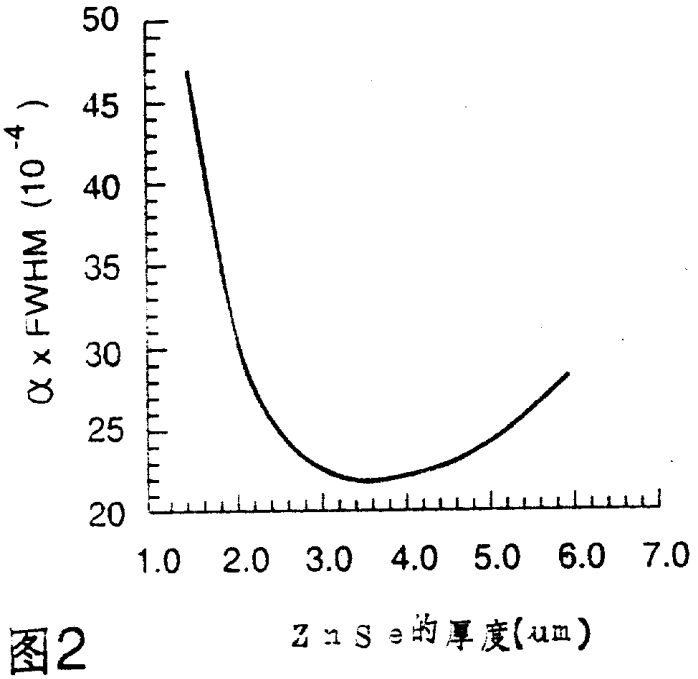

50
45
40
35
30
25
20
α x FWHM (10^{-4})
1.0
2.0
3.0
4.0
5.0
6.0
7.0
ZnSe的厚度(um)

图2

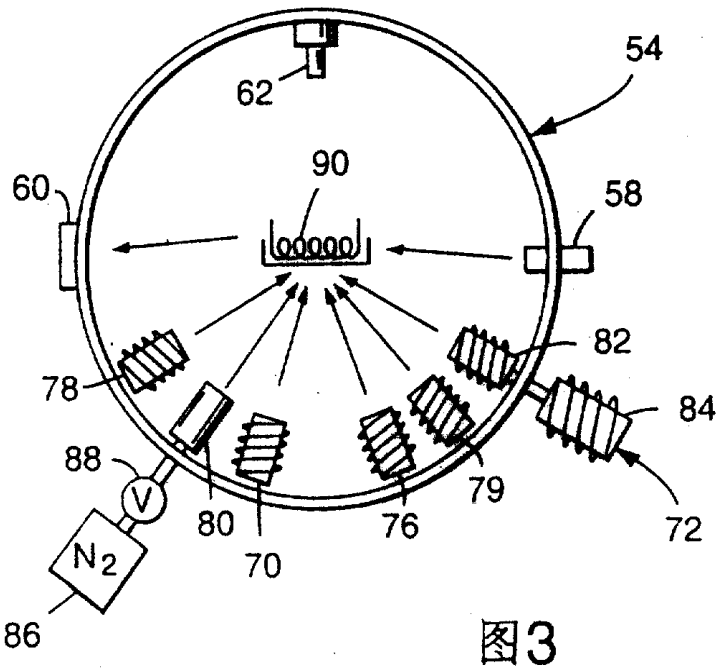

54
62
90
60
58
82
78
84
88
V
79
80
76
72
70
N_2
86

图3

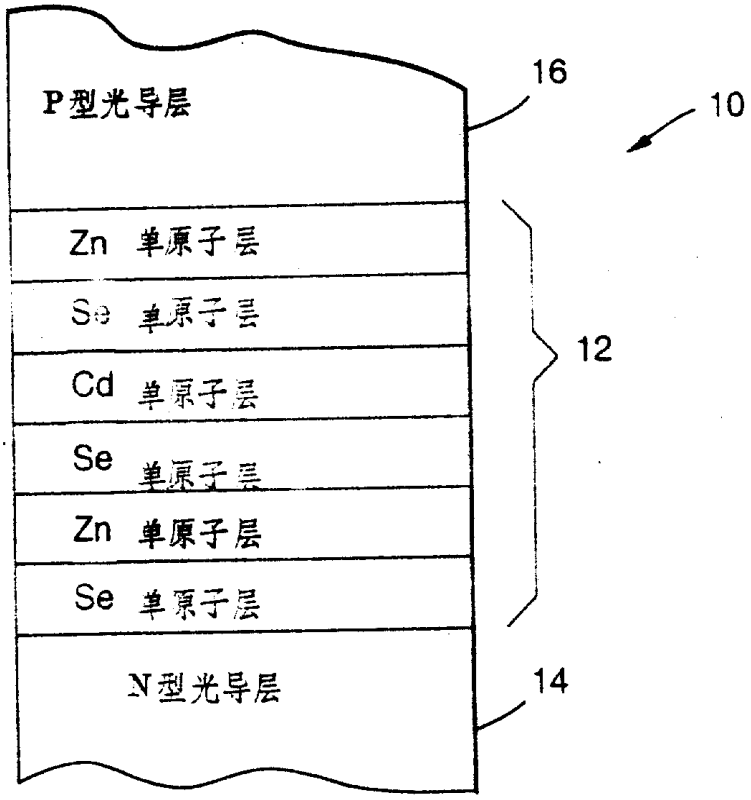

P型光导层
16
10
Zn 单原子层
Se 单原子层
Cd 单原子层
Se 单原子层
Zn 单原子层
Se 单原子层
12
N型光导层
14

图4

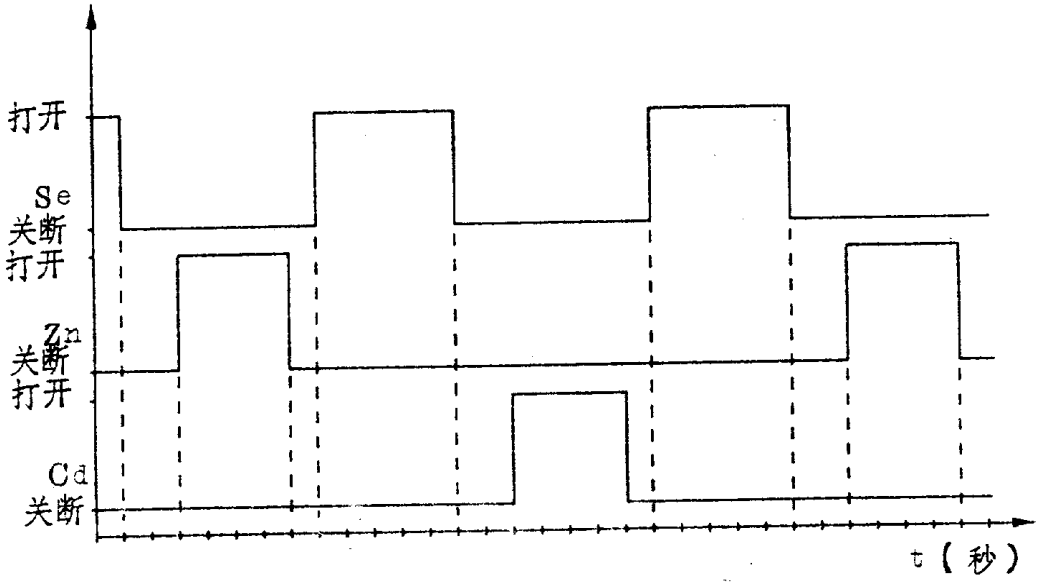

打开
Se
关断
打开
Zn
关断
打开
Cd
关断
t（秒）

图5



图6