



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02147937.2

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1321488C

[22] 申请日 1992.5.15 [21] 申请号 02147937.2
分案原申请号 92103575.6

[30] 优先权

[32] 1991. 5. 15 [33] US [31] 07/700,580

[32] 1991. 5. 15 [33] US [31] 07/700,601

[32] 1991. 5. 15 [33] US [31] 07/700,606

[73] 专利权人 明尼苏达州采矿制造公司

地址 美国明尼苏达

[72] 发明人 迈克尔·A·海斯 郑 骅

詹姆斯·M·迪鲁特 邱 钧

[56] 参考文献

JP63-288072A 1988.11.25

EP0380106A2 1990.8.1

US4992837A 1991.2.12

JP62-172766A 1987.7.29

US5068204A 1991.11.26

JP1-140663A 1989.6.1

US4783426A 1988.11.8

US5081632A 1992.1.14

US5028561A 1991.7.2

Optically pumped blue - gren laser operation-
aboveroom - temperature in Zn0.80Cd0.20Se -
ZnS0.08Se0.92multiple quantum well Y.
KAWAKAMI ET AL,JAPANESE JOURNAL OF AP-
PLIED PHYSICS, Vol. 30 No. 4 1991

审查员 肖 霞

[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 朱海波

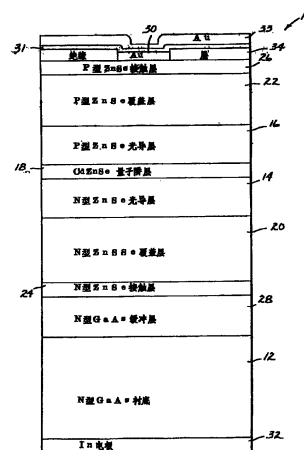
权利要求书 1 页 说明书 27 页 附图 15 页

[54] 发明名称

激光二极管

[57] 摘要

一种 II - VI 化合物半导体激光二极管, 包括:
构成一个 pn 结的多个宽带隙 II - VI 半导体层, 包
括至少第一和第二 II - VI 光导层、隔着所述第二光
导层与所述第一光导层相对的第一 II - VI 覆盖层和
隔着所述第一光导层与所述第二光导层相对的第二
II - VI 覆盖层, 上述层中的至少一个层用氮掺杂为
p 型; 所述 pn 结内的量子阱有源层, 具有提供 430
和 570nm 之间的波长的光发射的成份, 所述量子阱
的能带隙至少比所述光导层的少 0.2eV; 支撑上述
的多个 II - VI 半导体层的一个半导体衬底; 以及与
上述的多个 II - VI 半导体层相对的两侧欧姆接触的
第一、第二电极, 用于将电能耦合至上述的激光二
极管。



1. 一种 II-VI 化合物半导体激光二极管, 包括:

构成一个 pn 结的多个宽带隙 II-VI 半导体层, 包括至少第一和第二 II-VI 光导层、隔着所述第二光导层与所述第一光导层相对的第一 II-VI 覆盖层和隔着所述第一光导层与所述第二光导层相对的第二 II-VI 覆盖层, 上述层中的至少一个层用氮掺杂为 p 型;

所述 pn 结内的量子阱有源层, 具有提供 430 和 570nm 之间的波长的光发射的成份, 所述量子阱的能带隙至少比所述光导层的少 0.2eV;

支撑上述的多个 II-VI 半导体层的一个半导体衬底; 以及

与上述的多个 II-VI 半导体层相对的两侧欧姆接触的第一、第二电极, 用于将电能耦合至上述的激光二极管。

2. 如权利要求 1 所述的激光二极管, 还包括设在至少一个 II-VI 半导体层中的波导脊。

3. 如权利要求 1 至 2 中任一个所述的激光二极管, 其中的有源层包括多量子阱有源层。

4. 如权利要求 1 至 2 中任一个所述的激光二极管, 其中的有源层中包括锌和硒。

5. 如权利要求 1 至 2 中任一个所述的激光二极管, 其中的有源层中还包括镉。

6. 如权利要求 1 至 2 中任一个所述的激光二极管, 包括至少一个掺有自由基源的 p 型掺杂质的 II-VI 半导体的 p 型层, 其中的净受主浓度至少为 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。

激光二极管

本发明是明尼苏达州采矿制造公司于1992年5月15日递交的、申请号为92103575.6、发明名称为“激光二极管”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

本发明涉及一种激光二极管，特别涉及一种半导体激光二极管。

背景技术

半导体激光二极管一般来说是人们所公知的并多有记述，例如在Sze的“半导体器件物理学”(“*Physics of Semiconductor Devices*”)第二版第12章第681—742页(1981)中即有描述。目前，大部分市场可买到的激光二极管都是由III—V族化合物半导体和它们的合金如GaAs和AlGaAs制造的。这些装置发射的光处于光谱中红外和红的部分，例如，波长在630nm和1550nm之间。这种类型的激光二极管广泛用于例如通讯、记录、传感和图象系统。

但是，有许多应用场合，红外和经激光二极管产生的光的波长是不适合的。商业上可行的能发射更短波长的辐射、例如在光谱中绿和兰的部分(即波长在590—430nm之间)的激光二极管将具有更为广泛的应用。较短波长的激光二极管也将会增加目前使用红外和红激光二极管的许多系统的性能和能力。

宽带隙II—VI半导体和合金，特别是ZnSe多年来被称为用来制造兰和绿光发射器件的较佳材料，在60年代，利用电子束激励技术在若干种II—VI半导体中产生激光已得到验证。在Colak等人著的《电子束激励的II—VI激光器》晶体生长杂志72, 504(1980)(*Electron Beam Pumped II—VI Lasers*, *J. Crystal Growth* 72, 504(1985))]中包括该项工作的综述。近来出现了更多的利用外延II

—VI 半导体材料的光激励和电子束激励的激光实验。例如参见 Dott 等人著的《在利用分子束外延生长 ZnSe 中的电子束激励产生激光》应用物理通讯, 50, 7 (1987) (*Electron Beam Pumped Lasing In ZnSe Grown By Molecular — Beam Epitaxy, Appl Phys Lett.* 50, 7 (1987)) 和 Ding 等人著的《光激励 (Zn, Dd) Se/ZnSe 单一量子阱结构的兰—绿激光作用》应用物理通讯 57, 第 2756 页 (1990) (*Laser Action In The Blue — Green From Optically Pumped (ZnCd) Se/ZnSe Single Quantum Well Structures, Appl. Phys — Lett.* 57, p. 2756 (1990))。由于在宽带隙 II—VI 半导体方面研究的进展, 遇到了几个关键性的技术难题。这些难题包括 1) 难以产生低电阻率 P 型 ZnSe 及有关合金; 2) 难以形成器件质量所要求的对 P 型 ZnSe 及相关合金的欧姆接触, 3) 缺乏合适的晶格匹配异质结构材料系统。

现代外延生长技术如分子束外延法 (MBE) 和有机金属化学气相沉积 (MOCVD) 法目前被用来在典型的 GaAs 衬底上制造器件质量所要求的非掺杂的和 N 型 ZnSe 层。利用 Li 和 N(NH₃) 作为掺杂剂生长低电阻率 P 型 ZnSe 也已经被报导。在有些情况下, 可获得的净受主浓度 ($N_A - N_D$) 的上限大约为 10^{17}cm^{-3} 。但是近来, 在利用由射频等离子源产生的氮自由基利用 MBE 生长的 ZnSe: N 中取得了明显较大的受主浓度。参见 Park 等人著的《在分子束外延生长过程中利用氮原子束掺杂产生 P 型 ZnSe》(*P-type ZnSe By Nitrogen Atom Beam Doping During Molecular Beam Epitaxial Growth, Appl. Phys. Lett.* 57, 2127 (1990))。利用这些技术在

ZnSe 中取得的最大净受主浓度为 $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。利用这些技术,初步的兰发光二极管已经被几个实验室所报导,参见 Park 等人在应用物理通讯中有关上述文章。

在研究得很成熟的宽带隙 II—VI 半导体系统,即 ZnSeTe CdZnSe, ZnSSe 和 CdZnS, 中只有 CdZnS—ZnSe 提供晶格匹配系统。不幸的是,该系统只提供了很小的带隙差(大约 0.05eV),而这对于简单的双异质结构激光二极管所需的载流子约束来说是太小了。因此,要想取得大于 0.2eV 的带隙差,就有必要利用应变层系统(例如 $\text{ZnSe}-\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}, x > 0.2$)。为了防止降低发光效率的不匹配位错,应变层应保持小于临界厚度。但是相应制作的简单双异质结构激光器将具有一个如此薄的激活层(由于足够带隙差所需的较大的失配)以至光学模约束较差。因此,约束系数(光学模和光产生区之间的重叠)将会很小,而衬底损失会很高,引起过高的阈值电流。因此,简单双异质结构激光二极管在这些宽带隙 II—VI 材料中是行不通的。

由于以上原因,还没有发现用 II—VI 族化合物半导体制造的激光二极管的例证。这类商业上可行的二极管是人们所特别期望的并具广泛的应用。

由于这些器件具有广泛的重要的应用,对这些材料已投入了大量的研究开发。发现生产商业上可行的 II—VI 器件的许多主要障碍是该项工作的结果。事实上,尽管有所有这些研究,由外延 II—VI 半导体(ZnSe)制造初步的兰发光二极管(LEDs)是仅仅在 1988 年报道的,参见 Yasuda 等人在《应用物理通讯》52,57(1988)中的

文章。还没有出现用这些材料制造激光二极管的报道。

一个较大的问题是难以获得 P 型掺杂 ZnSe 或其它适当 II-VI 半导体材料使其达到足够的净受主浓度。最近在该领域取得了进展。参见 Park 等人著的《在分子束外延法生长过程中由 N 原子束掺杂法形成 P 型 ZnSe 》应用物理通讯 57 卷, 2127 页 (1990) (*P-type ZnSe By Nitroen Atom beam Doping During Molecular Beam Epitaxial Growth, Appl. Phys. Lett. Vol. 57, p 2127(1990)*)。

另外一个在 II-VI 技术的最近进展是在低温下利用分子束外延法和一个为 VI 族元素的热裂化源生长外延膜, 参见 Cheng 等人著《利用裂化硒用分子束外延法低温生长 ZnSe 》应用物理通讯 56 卷 848 页 (199) (*Low Temperature Growth of ZnSe By Molecular Beam Epitaxy Using Cracked Selenium Appl. Phys. Lett. Vol. 56, p. 848(1990)*)。

在与 p 和 N 型 II-VI 半导体产生低电阻率的欧姆接触的能力方面也出现了难题。良好的欧姆接触对于商业上可行(例如, 低工作电压及低发热)的 II-VI 器件是必要的。

用于产生金属—半导体欧姆接触的传统技术是利用一个金属系统(通常为热合金)产生一个低势垒以便载流子注入, 和/或在半导体接触层的表面尽可能多地向该层掺浅(能级)杂质。由于势垒高度很低和在半导体层中的高掺杂, 因而势垒非常薄, 以至通过势垒的载流子隧穿变得极为显著。在所有的商业上可行的半导体器件和集成电路中大部分都是采用这种方法进行电流注入的。

该技术(例如掺杂和 Au 蒸发)一般被假定也适于与 p 型 ZnSe

和其它 II-VI 半导体产生欧姆接触。事实上,目前低阻 p 型 ZnSe 可被重复生长,传统技术不能用来产生可接受的欧姆接触已成定论。稳定的低阻挡层金属系统和非常高的掺杂不能用于这些半导体。这些困难的一个例外是 ZnSe,它可被容易地掺杂成 p 型。利用传统技术对该半导体产生欧姆接触也是可能的。不论如何,很明显,对其它 p 型 II-VI 宽带隙半导体需要改进的欧姆接触技术。

发明内容

总的来说,本发明的目的就是提供一种可商业应用的 II-VI 半导体激光器,它可以利用传统的电源电平在室温下工作一个相当长的时间。

根据本发明提供一种 II-VI 化合物半导体激光二极管,包括:构成一个 pn 结的多个宽带隙 II-VI 半导体层,包括至少第一和第二 II-VI 光导层、隔着所述第二光导层与所述第一光导层相对的第二 II-VI 覆盖层和隔着所述第一光导层与所述第二光导层相对的第二 II-VI 覆盖层,上述层中的至少一个层用氮掺杂为 p 型;所述 pn 结内的量子阱有源层,具有提供 430 和 570nm 之间的波长的光发射的成份,所述量子阱的能带隙至少比所述光导层的少 0.2eV;支撑上述的多个 II-VI 半导体层的一个半导体衬底;以及与上述的多个 II-VI 半导体层相对的两侧欧姆接触的第一、第二电极,用于将电能耦合至上述的激光二极管。

附图说明

图 1 为显示本发明的 II-VI 半导体激光二极管结构的横截面图(未按比例)。

图 2 为用于制造图 1 中所示的激光二极管的分子束外延系统的示意图。

图 3 为样本 Au 在 p 型 ZnSe 和类似的用与图 1 中所示的激光二极管的材料上的欧姆接触的 I-V 特性曲线。

图 4 为与到图 1 所示的激光二极管所使用的相似的 p 型 ZnSe

欧姆接触的能带曲线。

图 5 为从图 1 所示激光二极管中输出的以所加的电流为函数的测量到的光功率。

图 6 为测到的以波长为函数的从图 1 所示的激光二极管中输出的自发辐射（非受激辐射）光输出强度曲线、受激辐射光输出强度曲线以及该受激辐射光输出强度曲线的中心波长部分的详尽的图示。

图 7 为显示图 1 中所示的激光二极管的交替加肋波导结构的截面图。

图 8 为与图 1 所示的激光二极管中所使用的相似的 p 型欧姆接触层样本的低温光致发光(PL)光谱曲线。

图 9 为根据本发明用于半导体掺杂的分子束外延仓室的示意图。

图 10(a)和 10(b)为 PL 强度与能量关系的曲线。

图 11(a)为最佳实施例的详细描述中描述的半导体样本的 $1/C^2$ 偏压关系的曲线。

图 11(b)为最佳实施例的详细描述中描述的半导体的净受主浓度与耗尽宽度的关系的曲线。

图 12(a)为最佳实施例中描述的发光二极管的截面图(未按比例)。

图 12(b)为图 12(a)所示发光二极管在 77K 时 EL 强度与波长关系曲线。

图 13 为图 12(a)所示的发光二极管在室温时 EL 强度与波长关系曲线。

图 14 为最佳实施例的详细描述中描述的第二发光二极管的截面图(未按比例)。

具体实施方式

按照本发明的激光二极管 10 的结构见图 1 所示,激光二极管 10 为宽带隙 II-VI 器件,是通过在 GaAs 衬底上利用分子束外延法生长 ZnS_xSe_{1-x} , $ZnSe$, 和 $Cd_yZn_{1-y}Se$ 的异质外延层而制成的。这种器件的原型已显示了激光作用,在 77K 和脉冲电流注入下从 $Cd_yZn_{1-y}Se$ 量子阱结构中发射出接近 490nm 的相干的兰-绿光。

激光二极管 10 是在 GaAs 衬底 12 上制造的,并且包括下(第

一)和上(第二) ZnSe 光导层 14 和 16, 由 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ 量子阱激活层 18 隔开。与激活层 18 相对的光导层 14 和 16 的表面分别被下和上 $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$ 覆盖层 20 和 22 所封住。一个下 ZnSe 欧姆接触层 24 位于与光导层 14 相对的下覆盖层 20 的表面上, 而一个上 ZnSe 欧姆接触层 26 位于与光导层 16 相对的上覆盖层 22 的表面上。一个 GaAs 缓冲层 28 将衬底 12 与下 ZnSe 接触层 24 隔开以确保接触层和相继淀积的各层具有较高的结晶质量。一个聚酰亚胺绝缘层 34 覆盖在与上覆盖层 22 相对的上欧姆接触层 26 的表面上。与欧姆接触层 26 的电气接触是通过在绝缘层 34 上开条状窗口形成 Au 电极 30 而实现的。在聚酰亚胺层 34 之上再加上一个薄的 Ti 层 31 以及一个最后的 Au 层 33 并露出 Au 电极 30 部分便于连接引线。与激光二极管 10 的下端的电气接触是通过在下欧姆接触层 24 相对的衬底 12 的表面上一个 In 电极 32 实现的。

在原型激光二极管 10 中, 层 24, 20 和 14 都用 Cl 掺成 n 型(即为第一导电率类型)。层 16, 22 和 26 都用 N 掺杂成 p 型(即为第二导电率类型)。激活层 18 为未掺杂的 $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Se}$ 半导体量子阱层, 沉积厚度为 $0.01\mu\text{m}$ 。光导层 14 和 16 都为 $0.5\mu\text{m}$ 厚, 下光导层 14 被掺到净施主浓度为 $1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$, 而上光导层 16 被掺到净受主浓度为 $2\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 。覆盖层 20 和 22 是分别被沉积成厚度为 $2.5\mu\text{m}$ 和 $1.5\mu\text{m}$ 的 $\text{ZnS}_{0.07}\text{Se}_{0.93}$ 半导体层。下覆盖层的净施主浓度为 $1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 上覆盖层的净受主浓度为 $2\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 。欧姆接触层 22 和 26 在这些原型器件中都被沉积成 $0.1\mu\text{m}$ 的厚度。下接触层被掺杂成 n 型且净施主浓度为 $1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。上接触层被掺杂成 p

型且使净受主浓度达到 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。

其它参数和材料也可在制造本发明的激光二极管的过程中采用。例如,层 24、20、14、16、22 和 26 的厚度可根据应用的需要而改变。对接触层,覆盖层和光导层来说,比较典型的厚度范围分别为 $0.03 \sim 1.0 \mu\text{m}$, $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 和 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 。一般来说,光导层 14 和 16 的厚度应当选择使得光学模的宽度最小。如果层 14 和 16 太薄的话,渐消拖尾(*evanescent tails*)将会延伸进入覆盖层 20 和 22。层 20 和 22 必须足够厚,使得在衬底 12 和电极 32 中光学模的吸收微乎其微。 x 大约为 0.2 的 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ 的组成(它决定了激光波长)被选择,以提供足够大的带隙差(ΔE_s 大约为 0.2eV),便于有效载流子约束。较大的 x 将提供较深的量子阱,但也因为晶格失配增加而需要较薄的层,从而降低载流子向阱聚集的效率。

y 大约为 0.07 的 $\text{ZnS}_y\text{Se}_{1-y}$ 的组成被选择,以便与 ZnSe 引导层的折射率存在足够的折射率差以形成低损耗波导。该组成也提供了出色的形态,因为它在 300°C 的生长温度下是几乎与 GaAs 衬底晶格完全匹配。

其它的 n 型掺杂物包括 Ga 、 Al 、 In 、 I 、 F 和 Br 也可被使用。 O 或 Li 受主也可用来作为 p 型掺杂物。其它可使用的 V 族 p 型掺杂物还包括 As 和 P 。更大的施主和受主浓度也可被使用,但不能高到引起过多的自由载流子的吸收。

激光二极管 10 的原型是在具有(100)晶向的 Si 掺杂的 n 型 GaAs 衬底 12 上制造的。该类型的衬底 12 可以从包括 *Sumitomo* 电子工业公司在内的许多个制造者那里买到。在该实施例中, GaAs 缓

冲层 28 被沉积成 $1\mu\text{m}$ 厚, 并用 Si 掺杂成 n^+ 型, 使净施主浓度为 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。其它合适的衬底(例如, ZnSe, GaZnAs 或 Ge)以及缓冲层如 AlGaAs, AlAs, GaInP, AlInP, AlInAs 或 GaInAs 也可以使用。在提供适合生长 II—VI 半导体的高质量表面的同时, 缓冲层 28 的厚度也可改变。如果使用了适合的高质量的衬底和适当的表面处理, 缓冲层 28 可不再需要。

ZnSSe 覆盖层 20 和 22 和分别相邻的 ZnSe 层 24、14 及 16、26 的晶格常数失配为大约 0.3%。初步的透射电子显微研究表明, 光导层 14 和 16 的 ZnSe 由于在光导层与相邻的 ZnSSe 覆盖层 20 和 22 的交界面形成的位错而被至少部分地松弛了。这些初步研究还显示, CdZnSe 量子阱激活层 18 的厚度小于该材料体系的临界厚度。因此, 在激光二极管 10 的发光区, 量子阱激活层 18 是假晶层, 位错最小。对于应变外延层例如 18 来说, 最大的假晶厚度取决于组成, 并且其计算公式可以从 Matthews 等人著的《外延多层中的缺陷》中找到, 该文献载于晶体生长杂志 27 卷 118 页(1974) (*Defects in Epitaxial Multilayers, J. Crystal Growth, Vol. 27, p 118 (1974)*)。量子阱层 18 的夹杂物也可以是其它半导体材料如 ZnSeTe 的假晶层, 当其被置于较厚的低损耗 II—VI 波导中时, 便于激光二极管 10 的低阈值电流操作。利用高折射率光导层 14 和 16 以及低折射率的覆盖层 20, 22 可形成波导, 层 20 和 22 的带隙可有一个小的差, 且不要求精确的晶格匹配。光导层的组成可以是渐变的, 以使位错最小, 和/或形成一个渐变折射率波导。

图 2 显示了用来制造上边所述的激光二极管 10 的分子束外延

(MBE)系统 50。MBE 系统 50 包括两个由超高真空(UHV)管 50 连接的 MBE 仓室 52 和 54。每个仓室 52 和 54 包括一个高能电子枪 58, 一个磷屏 60, 一个衬底加热器 90 和一个流量监视器 62。如 52、54 的 MBE 仓室是公知的且可以从市场上买到。Perkin—Elmer 430 型 MBE 系统可用来生产原型激光二极管 10。

MBE 仓室 52 也用于在衬底 12 上生长 GaAs 缓冲层 28, 它包括一个 Ga 喷射槽 64 和一个 As 裂化槽 66。一个 Si 喷射槽 68 也被提供作为一个 n 型掺杂物源。衬底 12 用常规或其它已知技术进行清洁和制备, 在置入仓室 52 之前用 In 焊剂将其装到钼样本块上(图 2 中未示出)。例如, 在 Cheng 等人的《利用裂化的硒源分子束外延生长 ZnSe》(*Molecular—Beam Eitaxy, Growth of ZnSe Using A Gacked Selenium Source, J. Vac. Sci Techrol. BB*, 181 (1990))描述的衬底制备技术可被用来生产原型激光二极管 10。通过采用常规的方法, 例如《分子束外延技术和物理》(*Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy, ed E. H. C. Parker, Plenum Press, 1985*)中所描述的方法操作 MBE 仓室 52 使掺 Si 的缓冲层 28 可以在衬底 12 上生长。得到的缓冲层 28 具有一个富 As 表面, 通过反射高能电子衍射(RHEED)可观察到其显示的 C(4×4)结构。带有 GaAs 衬底 12 和缓冲层 28 的样本块然后通过 UHV 管道被送到 MBE 仓室 54 以进行进一步的处理。

在仓室 54 内, 器件层 24、20、14、18、16、22 和 26 都在缓冲层 28 和 GaAs 衬底 12 上生长。为实现这一点, 仓室 54 包括一个 Zn 喷射槽 70, 裂化的 Se 喷射槽 72, ZnS 喷射槽 74(作为 S 源), Cd 喷射槽

76 及一个标准的 Se (即初始的 Se_6) 喷射槽 79。如图所示, 化的 Se 喷射槽 72 包括一个大容量蒸发器 84 和高温裂化区 82, 并提供裂化的 Se (包括 Se_2 和其它的少于 6 个原子的 Se 分子) 源。用于制造原型激光二极管 10 的大容量蒸发器 84 和高温裂化区 82 为常规设计, 其具体的设计和能力见上边所述的 Cheng 等人的文章。利用 $ZnCl_2$ 源材料的 Cl 喷射槽 78 提供 Cl n 型掺杂物。 p 型掺杂物由 N 自由分子团源 80 提供。自由分子团源 80 通过泄阀 88 接于超纯 N_2 的源 86。用于制造激光二极管 10 的自由分子团源 80 可以从牛津应用研究公司 (Oxford Applied Research Ltd. of Oxfordshire, England) 买到 (型号 MPD21)。该源长度为 390mm。在该源的一端的射来出口板是由热解氮化硼 (PBN) 制成的并且有 9 个直径为 0.22mm 的通孔。该源是通过一个 10" 延伸管被装在喷射槽的标准口。用来制造激光二极管 10 的 N_2 源 86 是研究纯度级, 由 Matheson 气体产品公司制造 (Matheson Gas Products)。源 86 的泄放阀的入口压力为 5psi。

MBE 仓室 54 的操作是以 Cheng 等人在《用分子束注入法生长 p 和 n 型 $ZnSe$ 》[*Growth of p - and n - Type $ZnSe$ By Molecular Beam Epitaxy, J Crystal Growth* 95, 513(1989)] 中所述的方法利用 Se_6 源 79 作为 Se 源分别生长原型激光二极管的 n 型接触层, 覆盖层和光导层 24、20 和 14。量子阱激活层 18 以 Samarth 等人写的《分子束外延 $CdSe$ 和派生的合金 $Zn_{1-x}Cd_xSe$ 及 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 》(*Molecular Beam Epitaxy of $CdSe$ and the Derivative Alloys $Zn_{1-x}Cd_xSe$ and $Cd_{1-x}Mn_xSe$, J. Electronic Materials*, Vol. 19,

No. 6, p. 543(1990))中描述的方法进行生长。

MBE 仓室 54 以 Park 等人的共同未决美国专利 No. 07/573, 428, 名称为《在分子束外延过程中 IIB—VIA 半导体的掺杂》(*Doping of IIB—VIA Semiconductors During Molecular Beam Epitaxy*) (1990 年 8 月 4 日递交)中描述的方法, 利用 Se_6 源 79 生长 p 型光导层 16 和覆盖层 22。在上述的美国专利 No. 07/573, 428 中披露的内容将下面重述。

由自由分子团源产生的原子掺杂质束(N 或 O)在产生 p 型 ZnSe 外延薄膜的分子束外延过程中被用来掺杂 ZnSe。当频率为 13.52MHz 的电磁功率被耦合到自由基源的 RF 等离子放电仓时, 在自由基源的仓室内的超纯气体源便产生原子掺杂物质。一个具有 18 个大约 0.3mm 直径的孔的扩散板用来分开自由基源及分子束外延仓。产生的原子掺杂物质的数量受耦合的 RF 功率以及 RF 等离子放电仓内的压力控制。通过扩散板的开口喷射到分子束外延仓的原子掺杂物质被作为在分子束外延生长 ZnSe 的过程中的掺杂物。

在一个实施例中, ZnSe 薄层被生长在表面法线矢量基本上沿着[001]晶向的抛光良好的 GaAs 表面上。有许多供应商, 即可供应 GaAs 衬底, 例如 Sumitomo 电子工业公司(*Sumitom Electric Industries, Ltd. 1—1 Koyakita 1—Chome, Itami, Hyogo, 664 Japan*), 也有供应 GaAs 外延层的, 例如 Spire 公司(*Spire Corporation, Patriots Park, Bedford, Massachusetts, 01730*)。在放入到分子束外延系统生长 ZnSe 之前, GaAs 衬底被在三氯乙烷、丙酮、和异丙醇中脱脂, 在去离子水中清洗并且由纯氮气吹干。经脱脂

的衬底被放入含有 6 份酸 1 份过氧化氢和一份去离子水的溶液中呆几分钟(大约 2 到 5 分钟)进行化学腐蚀。衬底在去离子水中清洗并由高纯氮气吹干。然后经过脱脂和化学腐蚀的 GaAs 衬底被用熔化的高纯 In 作焊剂粘附到 Mo 样品块上。衬底组件随后被立即放入到分子束外延系统中。GaAs 衬底被在超高真空生长室内加热到 610° 并持续 1~5 分钟以排放出那里的氧并露出下面的晶体结构,在其上将要生长具有同样晶体结构的 ZnSe。通过分子束外延 ZnSe 的典型生长环境为 Zn 与 Se 束的等效压力比为 1:2(在 1:4 到 2:1 的范围内),生长温度为 275°C (在 250°C ~ 400°C 范围内)。典型的层厚和生长率分别为 $2\mu\text{m}$ 和 $0.5\mu\text{m/h}$ (在大约 $0.4\mu\text{m/h}$ ~ $2.0\mu\text{m/h}$ 的范围内)。由自由基源产生的原子掺杂物通过打开阻断自由基源和加热的衬底的照准路的机械节门而被结合到 ZnSe 中。

近年来,有关在宽带隙 IIB—VIA 化合物半导体, ZnSe(在室温下, $E_g \approx 2.67\text{eV}$) 方面的研究的焦点已集中到生产低电阻率 p 型材料。本发明利用一种现场生产具有 ZnSePn 结的外延结构的方法和装置。这在制造高效率的发光器件,例如工作在可见光谱的兰色部分的发光二极管和二极管激光器方面是很有用的。

在 ZnSe 中氮和氧都是极好的 p 型掺杂物。除了提供大的净受主浓度(大于 $5 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 和低补偿(NO/NA 小于 0.8 左右)),氮和氧在 ZnSe 中在温度达到 375°C 时是稳定的。

在分子束外延生长过程中,较大浓度的净氮受主杂质被结合到涉及氮原子束掺杂的 ZnSe/GaAs 外延层中。在形成的 p 型 ZnSe 材料中已测量到净受主浓度为 $4.9 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 。

图 9 示出了分子束外延系统 110。分子束外延系统 110 包括一个容纳衬底 114 的分子束外延仓 112。分子束外延仓 112 包括一个电子枪 116, 磷屏 118 和流量显示器 120。在分子束外延仓 112 中还载有喷射槽 122, 124, 126 和 128。喷射槽 122、124、126 和 128 可包括例如 ZnSe 和 ZnCl_2 的喷射槽。分子束外延系统 110 也包括一个自由基源 130。自由基源可包括任何 VA 族元素或氧自由基源。例如, 自由基源 130 可提供一个氮自由基源, 其中自由基源 130 从超纯氮源 132 通过阀 133 可提供超纯的氮。自由基源 130 可从牛津应用研究公司(Oxford Applied Research Ltd. (Oxfordshire, UK)) 买到。自由基源 130 可包括其它产生自由基的源, 例如可使用一种电子回旋共振(ECR)自由基源(可从 Wavemat 公司 44780 Helm Street, Plymouth Michigan 买到)。通过微波管耦接到气体源的微波裂解器可用来产生自由基。也可使用一个 Dc 等离子放电仓。此外, 任何合适的热裂解槽或分解槽(可从 EPI. 261 East Fifth Street, St. Paul Minnesota 55101 买到)都可被使用。

ZnSe 层在这里所描述的这种类型的分子束外延系统中在 GaAs 上被生长。这些层在衬底温度为 275°C Zn 与 Se 束等效压力比为 1:2 的情况下生长(典型层厚和生长率分别为 $2\mu\text{m}$ 和 $0.5\mu\text{m}/\text{h}$)。ZnSe 的 p 型掺杂是用分子束外延仓内的自由基源, 而不是传统的喷射源实现的。自由基源提供在 RF 等离子放电仓内产生的原子态氮流(连同更大数量的未分解的 N_2 流)。一个频率为 13.5MHZ 的 RF 射频被用来从超纯 N_2 气体源产生氮原子。原子态氮流量可通过适当地调整 RF 等离子放电的强度进行控制。

利用自由基原子束有效地结合到 ZnSe 的氮要大于结合的分子氮,这可通过比较从只利用 N_2 流和 $\text{N}+\text{N}_2$ 流生长的 ZnSe 中记录的在 10K 的光致发光(PL)光谱而得到证明。如图 10(a)所示,只用 N_2 流生长的 ZnSe 层中记录的在 10K 的 PL 光谱(在该情况,保持在分子束外延仓中 N_2 的平衡背景压力为 5×10^{-7} 托)呈现与从未掺杂的 ZnSe 的异质外延层中记录的光谱一致(参见 R. M. Park, C. M. Rowleau, M. B. Troffer, T. Koyama, 和 T. Yodo. *J. Mater.* 等人在“材料研究”5,475(1990)中的描述)。激子态的主峰为裂化的自由激子(Ex)及施主结合激子(I_2)的跃迁,裂化是由于 ZnSe 和 GaAs 之间热膨胀系数失配造成的,它使 ZnSe 层受到平面的双轴张力(参见 K. Shanzed, D. J. Olego, D. A. Cammack, 在“物理周刊”B39 13016(1989)中的描述)。结果,由于在如此低的背景 N_2 的局部压力下,分子氮在 ZnSe 表面为完全惰性。但是如图 10(b)的 10K 光谱所示,当在自由基源中产生等离子放电时,这种情况产生了戏剧性的变化。在加上功率引起 RF 等离子放电的情况下,在分子束外延仓中背景 N_2 的局部压力在生长过程中也为 5×10^{-7} 托。激子态取决于因为氮受主杂质的掺杂而引起的裂化的受主结合激子(I_1^N)的跃迁(参见 P. S. Dean W. Stutius, G. F. Neumark, B. J. Fitzpatrick, 及 B. N. Bhargava, 在“物理周刊”B27, 2419(1983)中的描述)。此外,整个 PL 光谱是由施主—受主(D—A)跃迁(Q_S^N)代表非声子跃迁,若干与 Q_S^N 一样的 LO 声子也被指出)决定,与激子跃迁相反。因此,在生长的 ZnSe 表面原子氮的置换结合率远大于分子氮。从得到图 10(b)所示的 PL 光谱的样本发现其净受主浓

度为 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。

利用电容—电压($C-V$)分布可测定在掺氮的 ZnSe/GaAs 层中的净受主浓度 $N_A - N_D$ 。由于 ZnSe 外延层是在半绝缘的 GaAs 上生长的,在 ZnSe 表面两个肖特基接点之间进行平面成型。表面接触图形由一系列直径为 $762 \mu\text{m}$ 的 Cr/Au 点组成,这些点与一个较大的 Cr/Au 环绕电极物理地隔开。在这些内(点)电极和外电极之间的间隔大约为 $25 \mu\text{m}$,小的分隔是必要的以维持低的串联电阻。接触图形是通过热蒸发 $75 \text{\AA}$ 的 Cr ,然后是 $1000 \text{\AA}$ 的 Au 再进行光刻和剥离处理而形成的。在所有这些测试中,外电极保持地电位,而偏压被加到内肖特基接点。

按照符号惯例,多数载流子类型由 $1/C^2$ 与 V 的曲线斜率的符号给出;正斜率表明材料为 p 型。净受主($N_A - N_D$)浓度正比于 $1/C^2$ 与 V 的曲线斜率。从重掺杂的 ZnSe 层得到 $1/C^2$ 对 V 的曲线及 $N_A - N_D$ 对耗尽宽度的关系分别在图 11(a)和图 11(b)中显示出,该材料为 p 型,受主浓度大约为 $3.4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。如图 11(a)和 11(b)所示, p 型材料的净受主浓度约为 $3.4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。如图 11(b)所示,从 0 偏压($0.068 \mu\text{m}$)直至发生击穿的反向偏压($1.126 \mu\text{m}$),掺杂分布是相当平坦的。击穿发生在 3.8V ,这与这样掺杂($3.4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, p 型)的 ZnSe 材料的雪崩击穿一致。

掺氮的 ZnSe 材料的 p 型性质的进一步的证明可通过制造以外延生长 $\text{ZnSe}: \text{N}/\text{ZnSe}: \text{ClPn}$ 同质结为基础的兰发光二极管而得到。在这些 Pn 结中的 n 型 ZnSe 层是利用 Cl 作为杂质生长的, Cl 原子源是一个安装在分子束外延系统中的 ZnCl_2 喷射槽。

许多利用分子束外延法生长的 ZnSe 样品被测试。结果如下:

1. 未掺杂的 ZnSe :

Zn 相对于 Se 束等效压力比: 1:2

生长温度: 275°C

结果: 低温光致发光光谱表明的样品不是 p 型。 $C-V$ 测试表明的样品是绝缘的。

2. 在未对自由基源加 RF 功率的情况下用 N_2 掺杂 ZnSe :

Zn 相对于 Se 束等效压力比: 1:2

生长温度: 275°C

RF 功率: $0W$

背景压力: 5×10^{-7} 托

结果: 低温光致发光光谱表明的样品不是 p 型。

$C-V$ 测试表明的样品是绝缘的。

3. 在对自由基加 RF 功率的情况下用 N_2 掺杂的 ZnSe :

Zn 相对于 Se 束等效压力比: 1:2

生长温度: 275°C

RF 功率: $320W$

背景压力: 5×10^{-7} 托

结果: 低温光致发光光谱, 电流—电压测试和电容—电压测试表明样品为 p 型。 $NP/NA \leq 0.8$ (高掺杂效率), $NA - ND = 3.4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。

4. 在对自由基源加 RF 功率的情况下用 O_2 掺杂 ZnSe :

Zn 相对 Se 束等效压力比: 1:2

生长温度: 275°C

RF 功率: 320W

背景压力: 5×10^{-7} 托

结果: 低温光致发光光谱, 电流—电压测试。电容—电压测试表明样品为 p 型, 并且 $NA-ND = 3.0 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。

图 12(a) 示出了一个发光二极管 134。发光二极管 134 包括一个 p 型 GaAs 衬底 136。 p 型衬底 136 形成了用于分子束外延生长的基础。一个 p 型 ZnSe 氮掺杂层 138 沉积在 p 型 GaAs 衬底 136 上。 p 型 ZnSe 138 按照本发明利用氮自由基源沉积。一个 n 型 ZnSe 氮掺杂层 140 沉积在 p 型 ZnSe 层 138 上。一个 $n+$ ZnSe 盖层 142 沉积在 n 型 ZnSe 层 140 上。层 138、140 和 142 是通过分子束外延生长沉积的。欧姆接触 144 和 146 分别形成对 $n+$ ZnSe 盖层 142 和 p 型 GaAs 衬底 136 的电气接触。在一个实施例中, p 型 ZnSe 层 138 的厚度为 $2\mu\text{m}$, 净受主浓度为 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。 n 型 ZnSe 层 140 厚度为 $0.5\mu\text{m}$, 净施主浓度为 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。 $n+$ ZnSe 盖层 142 厚度为 $500\text{\AA}$, 净施主浓度为 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。

图 12(a) 显示了 p 型 ZnSe 层被首先生长在 $p+$ 型 GaAs 衬底上。此类型的“掩埋 p 型层”结构避免了与 p 型 ZnSe 形成欧姆接触有关的严重问题(参见 M. A. Haase, H. Cherg, J. M. Depuydt 及 J. E. Potts 在“应用物理”杂志中的描述)(J. Appl. Phys. 67, 448 (1990))。但是, 该器件设计的不利之处是在 $p+-\text{GaAs}/P-\text{ZnSe}$ 异质界面存在一个较大的空穴势垒(参见 L. Kassel 等人在“应用物理通讯”中的有关描述)(L. Kassel, H. Abad, J. W. Garland, P.

M. Raccach, J. E. Potts, M.A. Haase, and H. Cheng. Appl. Phys. Lett. 5642(1990))。在该类型器件中,通过 $p^+-GaAs/P-ZnSe$ 异质界面的空穴注入仅在雪崩击穿时发生。因此,需要较大的导通电压才能观察到与 $ZnSePn$ 同质结相关的电致发光。

发光二极管的制造是利用传统的光刻技术实现的,器件隔离是通过化学腐蚀形成 $400\mu m$ 直径的台面取得的。顶电极金属化为环状,利用真空蒸发和剥离形成。超声金球键合 (*Ultrasonic gold ball bonding*) 被用来产生与器件的接触,实现电致发光特性。

对图 12(a) 中所示的发光二极管 134 在 77K 时记录的典型的电致发光光谱如图 12(b) 所示。对图 12(b) 中所示的光谱来说,器件的工作电压和电流分别为 13.5V 和 40mA。如同图 12(b) 中可以看到的那样,可看到的电致发光主要是兰辐射。光谱中包括一系列可分辨的线主要在 $447.7nm$, $459.6nm$ 和 $464.7nm$ 处。在光谱中的两个最高的能量峰值在能量上紧密对应于由 Akimoto 等人报告的利用氮离子注入和退火处理制造的发光二极管在 77K 时观察到的电致发光能量峰值。(K. Akimoto, J. Miyajima, and Y. Mori, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, L528(1989))。从这些装置中还记录到了在 $844nm$ 的红外辐射(与兰辐射同时),这是由于在异质结(图 12(b) 中未示出)在雪崩击穿条件下电子注入到 p^+ 型 $GaAs$ 中的结果。

在室温下从图 12(a) 所示的器件结构记录的电致发光光谱(仅是可见光区)如图 13 所示。从图中,可以看到主要发射是在光谱的兰区,强度峰值处在波长 $465nm$ 处。对图 13 所示的特定光谱,施加的电压和驱动的电流量分别为 20V 和 20mA。

图 14 显示了一个发光二极管 148。发光二极管 148 为是一个 p 型层在 n 型层上的器件，其操作与图 12(a) 中的发光二极管 134 相似。发光二极管 148 包括 n -GaAs 衬底 150， n 型 ZnSe 层 152 和 p 型 ZnSe 层 154。接点 156 和 158 与 p 型 ZnSe 层 154 和 n -GaAs 衬底 150 形成电气接触。 p 型 ZnSe 层 154 是利用上述的分子束外延法及 VA 族自由基源沉积的。在一个实施例中，图 14 所示的二极管 148 的 n 型 ZnSe 层 152 的净施主浓度为 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 左右，厚度为 $2.0 \mu\text{m}$ 左右，而 p 型 ZnSe 层 154 的净受主浓度大约为 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 而厚度为 $0.5 \mu\text{m}$ 。

利用上述的方法和装置，也可产生一个 n 型 IIB-VIA 半导体膜。所形成的半导体膜可用于 Pn 结器件，如发光二极管，光探测器以及二极管激光器和晶体管。自由基源被引入分子束外延生长仓在分子束外延生长过程中为 VIA 半导体提供掺杂质。自由基源可以是氮、磷、砷和锑。氧也可以作为适合的自由基源。该方法和装置也可用于 ZnSe 的 N 掺杂和 O 掺杂。 p 型三元 IIB-VIA 半导体包括 $\text{Zn}_{1-x}\text{CdSe}$ ， $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ， $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$ ， $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$ ，及 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ 。

再参看图 1 及本发明，下 ZnSSe 覆盖层 20 利用 ZnCl_2 源掺杂成 n 型。其它用于生长覆盖层 20 和 22 的技术见述于 Matsumura 等人的文章 (Optimum Composition In MBE — $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnSe}$ For High Quality Heteroepitaxial Growth, J. Crys, Growth, Vol. 99, p. 446(1990))。

通过利用裂化的 Se 源 72 (即裂化区 82 和蒸发器 84)，在低温下在 MBE 仓 54 内生长接触层的同时，按照本发明该接触的半导

体材料掺杂成 p 型, 一个低电阻率 p 型 ZnSe 欧姆接触层 26 即可得到。用于产生原型激光二极管 10 的接触层 26 的低温生长技术见述于 Cheng 等人的文章《采用分子束外延法利用裂化的 Se 低温生长 ZnSe 》(*Low Temperature Growth of ZnSe By Molecular Beam Epitaxy Using Cracked Selenium, Appl. Phys. Lett.* (Feb. 1990))。在衬底 12 之上具有层 28, 24, 20, 14, 18, 16 和 22 的产导体本体被加热到温度小于 250°C , 但高到足以使掺有 N 的 P 型杂质达到净受主浓度为 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 的 ZnSe 的晶体生长。当在 150°C 衬底温度生长时, 在原型激光二极管 10 的欧姆接触层 26 中, 取得的净受主浓度为 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。但是, 可以预料, 具有可接受特性的欧姆接触层 26 也可以在低到至少 130°C 的其它生长温度取得。其它用于制作原型激光二极管 10 的欧姆接触层 26 的 MBE 仓 54 的工作参数如下:

Zn 束等效压力:	1.0×10^{-7} 托 *
Se 裂化区温度:	600°C *
Se 大容量蒸发器温度	250°C *
生长率:	$0.3-0.6 \mu\text{m/hr}$
表面重现:	稳定的 Zn
仓内氮压力:	$>3.5 \times 10^{-7}$ 托 *
rf 功率:	$150-250\text{W}$ *

* 取决于特定 MBE 系统结构的参数

图 3 是为了实验的目的以上述大体相似的方法在 p 型 ZnSe 接触层上制作的具有两个共面 Au 金属电极的样品的电流-电压特

性。该接触的欧姆特性由该曲线在整个 $-6\sim+6V$ 范围内的线性性质而得到表明。

能实现接触层 26 的欧姆特性的机制可参见图 4 的 $Au-p$ 型 $ZnSe$ 接触层界面的能带图进行描述。除了传统欧姆接触使用的所希望的浅杂质 100 以外,在接触层形成附加的电子能态 102。这些附加的能态 102,就最大价带而论,与浅杂质能级 100 的深度比较,是相对较深(在禁带之内)。能态 102 处在位于小于 Au 费米能级大于浅杂质能级 100 的能级的有效的中间能态。由于在两个给定的能态之间的电荷载流子隧穿的可能性随着两态距离的减小按指数增加,通过提供载流子的暂驻而极大地增加了隧穿的可能性并便于多级或串级隧穿。最佳条件在图 4 中示出,其中 E_F 为费米能级, E_A 为受主能级。图 4 中还示出了显示电子在 $ZnSe$ 和 Au 层间通过附加能态 102 进行多级隧穿转移的曲线。电子能态处于多于一个能级,可使电子从一态到一态地从而发生隧穿,这甚至可得到更好的接触。

可以预见,附加能态 102 的引入可通过多种方法。在生长过程中进行掺杂,扩散、离子注入或其它已知的技术可以用来掺可以产生深能级的杂质。一种重要类型的深能级杂质为等电子陷阱。例如, Te 被认为在 $ZnSe$ 中形成空穴陷阱。附加能态 102 也可以通过在接触层 26 内引入适当的本体晶体缺陷如位错,空位,间隙或复合(但不局限于此)形成。这可以在沉积接触层的过程中通过选择先驱物的分子物质和/或利用其它适合的生长条件来达到。本体缺陷也可以通过过生长处理如电子束、离子束、基束辐照或电磁辐射产生。但是实施这些技术一定不能降低用来作为接触层的 $ZnSe$ 或其它半导

体材料的导电率。

因此,有用的 p 型接触层 26 呈现出具有许多的特性。净受主密度 $NA-ND$ 很大,最好至少为 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。这便于减小电荷载流子必须隧穿的势垒宽度。 p 型掺杂剂浓度(在激光二极管 10 中为 N)也必须很大,最好至少为 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 。除了形成浅受主能级外,氮杂质也参加深能态的形成。以最小来说,所需氮的数量为将能提供适当的两种类型能级的浓度。生长条件也必须适当以形成在上述能级的缺陷。上述的低温生长技术已经证明可产生这些材料的特性(接触电阻小于 $0.4 \Omega \text{cm}^2$ 已经取得)。

图 8 中显示了从良好的欧姆接触层如 26 得到的低温光致发光(PL)光谱。观察到的特征包括:1) 接近带边缘 PL 很微弱;2) 在 2.3eV ($18,500 \text{cm}^{-1}$) 缺陷带出现;3) 存在 2.5eV ($20,400 \text{cm}^{-1}$) 带(估计是与施主—受主—对复合相关的)。对于具有显著深能级浓度的材料来说,其深能级提供较长波长和与近带边缘过程对抗的非辐射通道,带边缘 PL 被预期是很弱的。大约在 2.3eV 的发射带与从导带向位于价带顶上 0.5eV 的深(受主)能级的跃迁有关。这种能量位置较近的能态对串级隧穿十分有效。处于 2.5eV 的发射带被认为与从施主到受主态的跃迁有关。没有或最小的施主态将是较佳的,这可以消除这种跃迁,或将其发生转移到略高的能量。

一般说来,除了下述的不同外,传统的方法(即、用于 Si 和 III-V 半导体器件的那些)被用来完成原型激光二极管 10 的制造。随着接触层 26 的沉积,未完成的激光二极管 10 被从 MBE 仓 54 中取出。电极 30 含有 Au , 是通过真空蒸发到接触层 26 上并使用传统光

刻和剥离工艺形成条状(比较典型的为 $20\mu\text{m}$ 宽)图形。然后绝缘层 34 被加到电极 30 和接触层 26 的暴露的表面。对于可在低温施加的绝缘物质,以聚酰亚胺阻光材料为佳。*Giba-Geigy* 公司的 *Pro-bimide* 408 被用来制造激光二极管 10。除了显影后硬化处理,通过利用光掩膜和生产商推荐的处理方法,在电极 30 上的聚酰亚胺层 34 上通过 UV 辐照去掉条状区(大约 $20\mu\text{m}$ 宽)。为了硬化已显影的聚酰亚胺,器件被暴露于来自掩膜对准器的 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 的 UV 光下,并在空气中的一个热板上在 125°C 的温度下烘烤 3 分钟。然后 Ti-Au 层 31 被蒸发到 Au 电极 30 和聚酰亚胺层 34 的暴露面以便于引线连接。用于 MBE 衬底结合的 In 也用来作为衬底 12 上的电极 32。器件的相对端被沿着(110)面解理形成解理面镜。原型器件 10 的腔宽大约为 $1000\mu\text{m}$ 。然后激光二极管 10P 端向上用充银的环氧树脂粘结到陶瓷的套管里。

此等激光器的改进的性能可通过提供更好的光学模的侧向约束而得到。这可通过形成如图 7 所示的折射率导向激光器 10' 得到。折射率导向激光器 10' 与激光器 10 相似,可以用同样的 II-VI 半导体层制造。激光器 10' 与激光器 10 相对应的部分用同一标号但加撇(即“x'”)标。尖所示的实施例中,激光器 10' 在覆盖层 22' 和接触 26' 中包括一个波导或肋 35。肋 35 可通过利用 Xe 或 Ar 离子束进行离子束蚀刻或湿化学蚀刻形成宽度为 $5\mu\text{m}$ 。传统的光致抗蚀剂可用于为此目的的掩模。其它已知的传统技术也可用来提供横向的波导。这些技术包括利用已开槽的衬底(即沟道衬底激光器)或蚀刻一个肋并再生长一个顶覆盖层(即“掩埋式异质结”激光器)。阈值电流或微

分量子效率的改进可通过解理平面涂介质调整反射率而取得。

这种原型激光二极管 10 的初始测试是在 77K 通过向器件施加脉冲进行的, 典型的是 500ns 的脉冲, 周期为 500 μ s。电流测量利用一个脉冲平均器进行, 同时使用一个大型 Si 光探测器收集和监视来自器件一个解理面的输出光强。测量到的一个此等器件的以电流为函数的光输出(即 $L-I$)特性见图 5 所示。阈值电流为 74mA, 它对应于 320A/cm² 的阈值电流强度。每解理面超过 20% 的微分量子效率被测量到, 因为具有大于 100mV 每解理面的脉冲输出功率。相干光是强烈 TE 极化的, 一个“花纹图样”清晰可见。输出的激光束具有一个椭圆远场图样, 对于中心波瓣发散度大约 40°×4°。侧波瓣是可见的, 表明较高阶的横模。

如图 5 所示的测量到的 $L-J$ 特性的确表明对脉冲长度的某种依赖。在高电流密度, 在单量子阱原型器件中的增益趋于饱和。同时, 由于多余载流子注入, 折射率降低, 这趋于使电极 30 的条状下面区域反引导。由于取决于折射率的热梯度和温度提供横向光学约束, 在此等电流密度下, 热效应变得很重要。可以预料这些特性在诸如激光二极管 10 那样的折射率引导类型中得到减轻。

图 6 为原型激光二极管 10 在 77K 的特性光谱图。图 6 中所示的光谱是利用 SPEX1403 双单色仪获得的。在电流低于阈值时, 在 490nm 产生自发发射并具有 3nm 左右的半极大值全宽度(FWHM)。高于阈值时, 1060 μ m 长的器件工作在中心为 489.6 μ m 间隔为 0.03nm 的许多纵模中。

在温度高到 200K 的情况下, 在原型激光二极管 10 中的较短时

间周期内观察到了激光作用。在室温下,器件在 502nm 发射,但不是激光。

厚型激光本极管 10 在阈值电流的工作电压接近 15V。该特征表明在电极 30 和接触层 26 之的欧姆接触方面和/或 p 型层 16, 22 和 26 的导电率方面仍有改进的余地。降低该串联电阻并改进器件散热(即通过焊剂侧下结合 p 型(*p-type side down*))是所希望的以便于在高温下 CW 操作。

可以预料,这里披露的用来制造原型激光二极管 10 的发明构思也同样很好地适用于制造其它化合物 II—VI 半导体合金,特别其它 ZnSe 合金和激光二极管。例如,改进的工作特性可通过使用如 $Cd_xZn_{1-x}S$ (x 大约为 0.61) 和 ZnSe 的晶格匹配材料以形成波导来取得。在这种器件中的量子阱可包括 CdZnSe。此半导体系统将不会遇到可降低器件效率和有效寿命的不吻合位错。而且,由应变层超晶格制成的多重量子阱激活层可取代单一的假晶量子阱层 18。

欧姆接触层 26 也可以用较小带隙的 II—VI 合金如 ZnS ZnSe_{1-x}Te_x, $Cd_xZn_{1-x}Se$ 和 $Hg_xZn_{1-x}Se$ 的薄层来进行改进。除 Se₂ 以外的 VI 族源也可用于产生本发明的欧姆接触。其它 VI 族物质 X_m , 其中 $m < 6$, 以及其它这种物质的源也适于替代。其它具有较大逸出功(例如 $> 7eV$) 并适于稳定的半导体界面的金属(如 Pt)或导电材料也可用来作为电极。总之,尽管本发明是参照最佳实施例进行描述的,但是可以在形式和细节上做出改变而不偏离本发明的精神和范围。

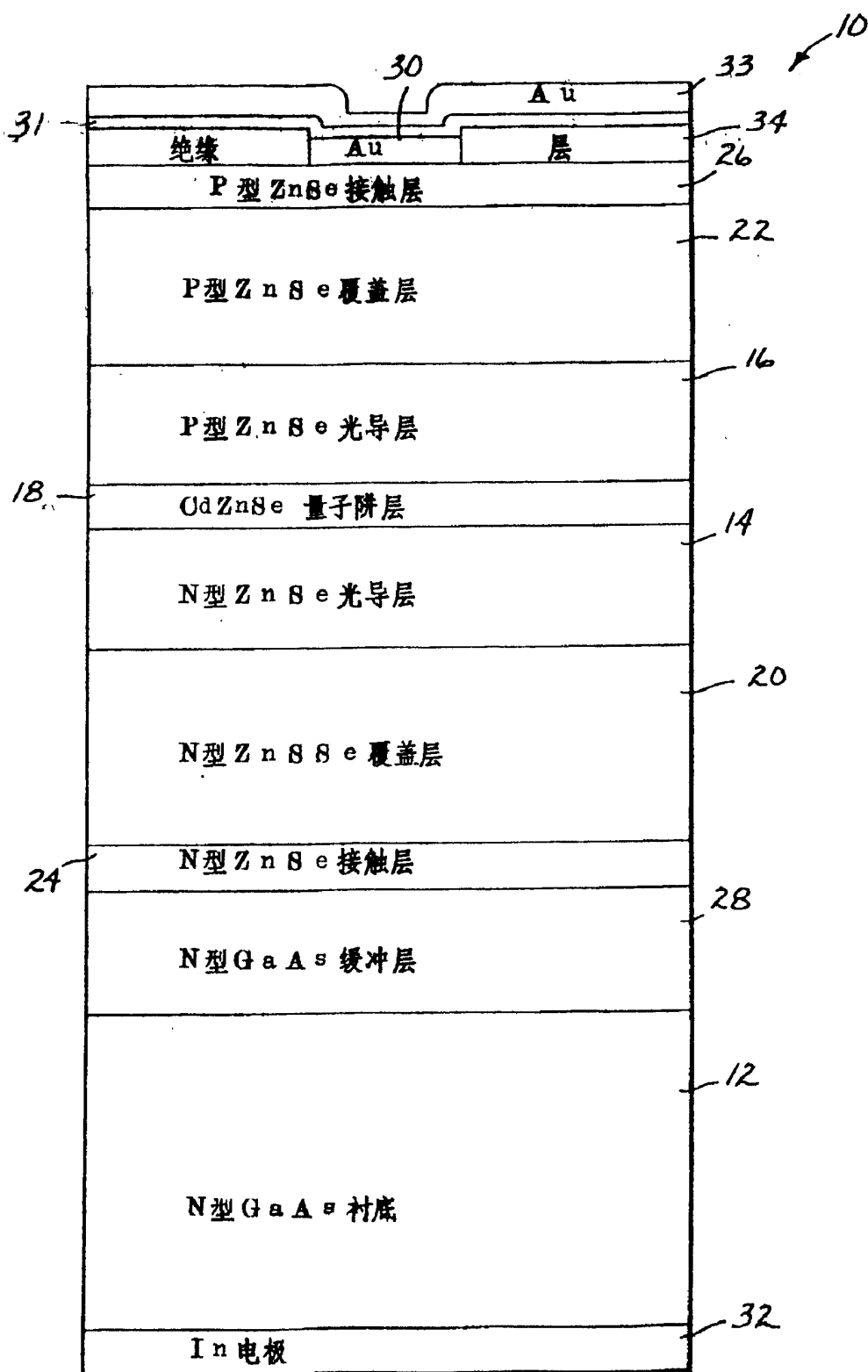


图 1

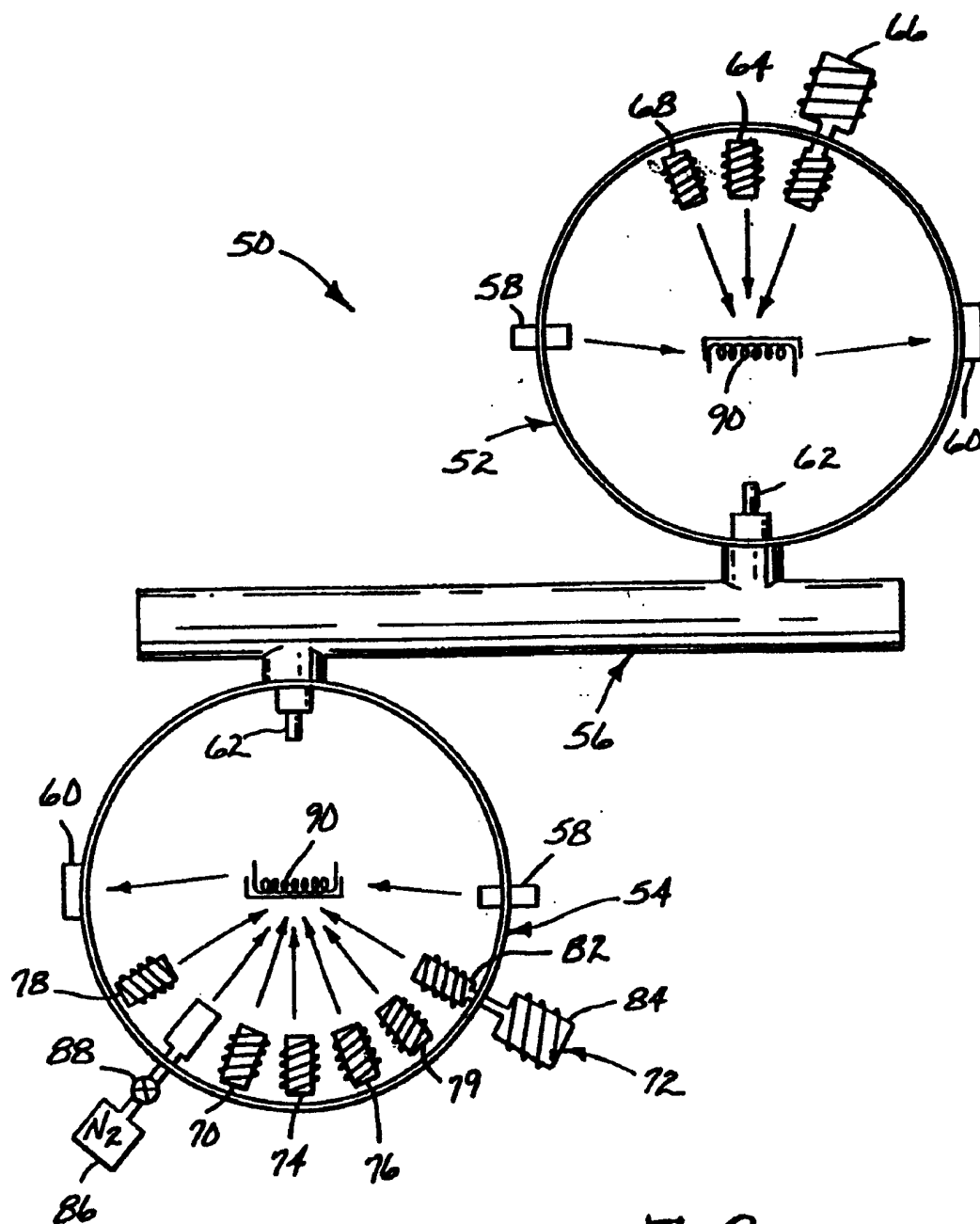
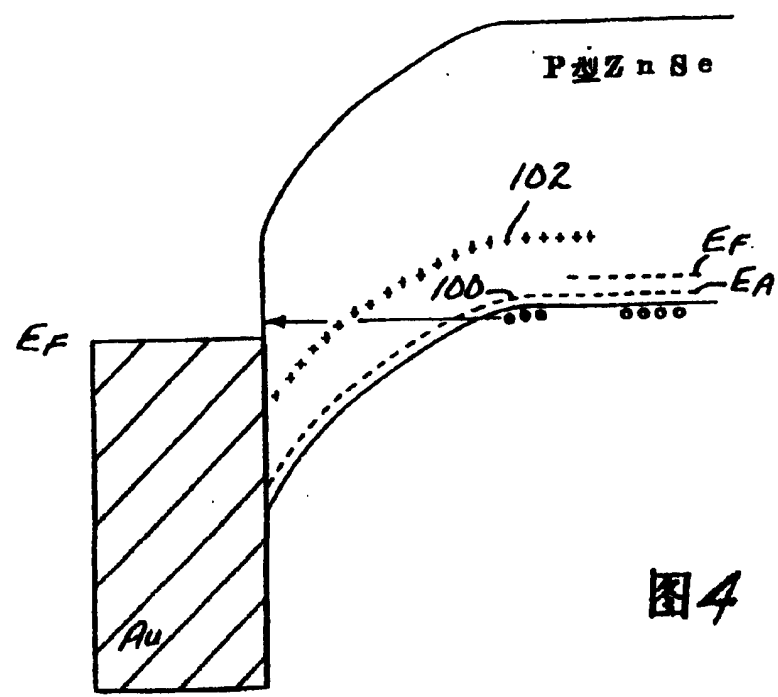
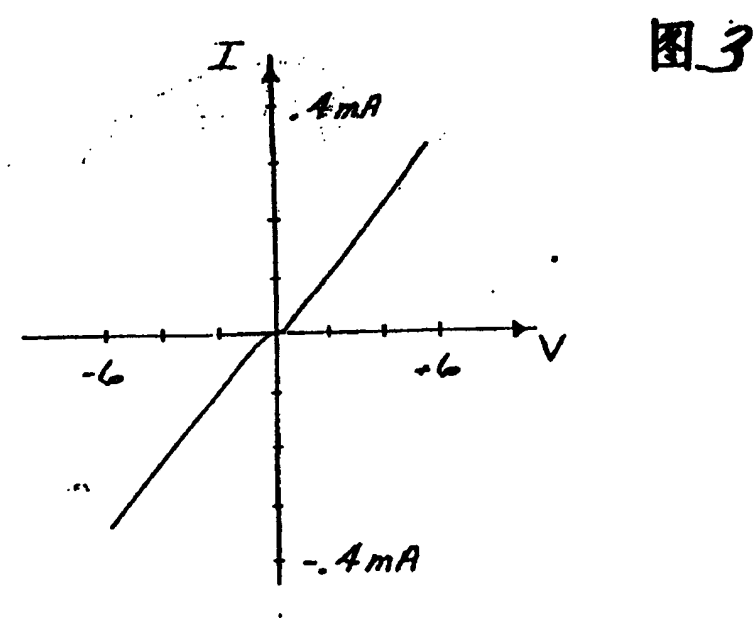
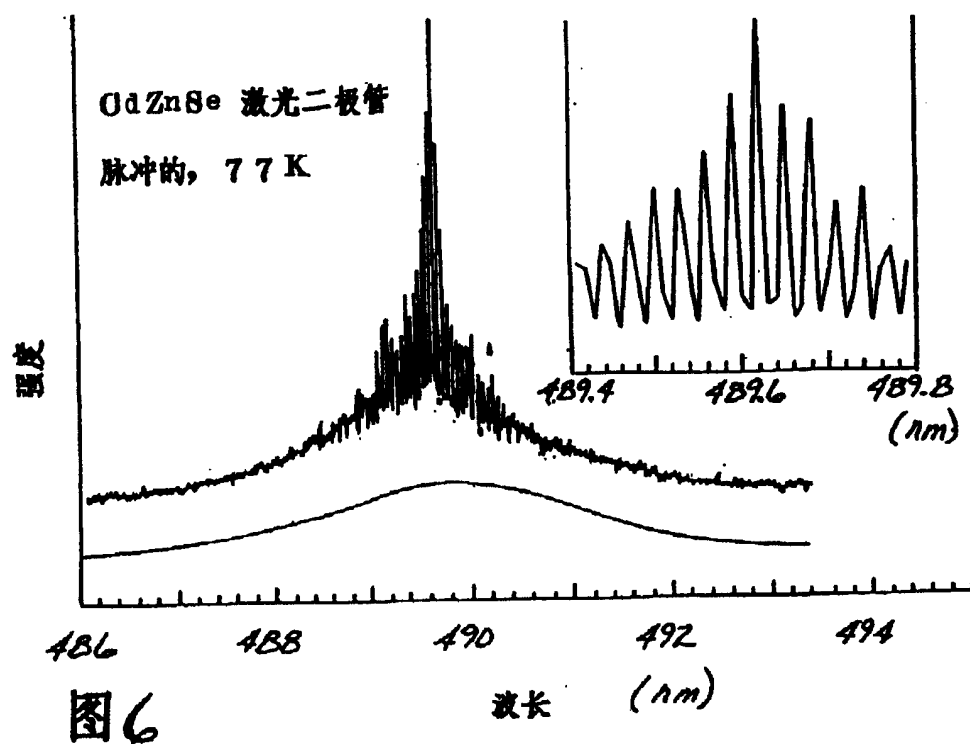
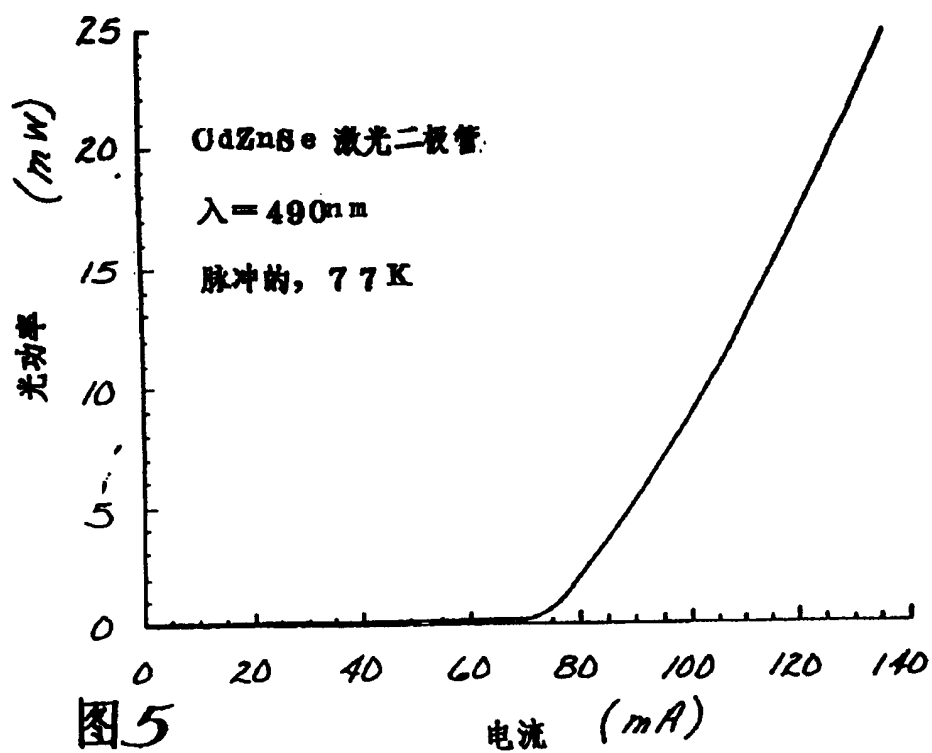


图 2





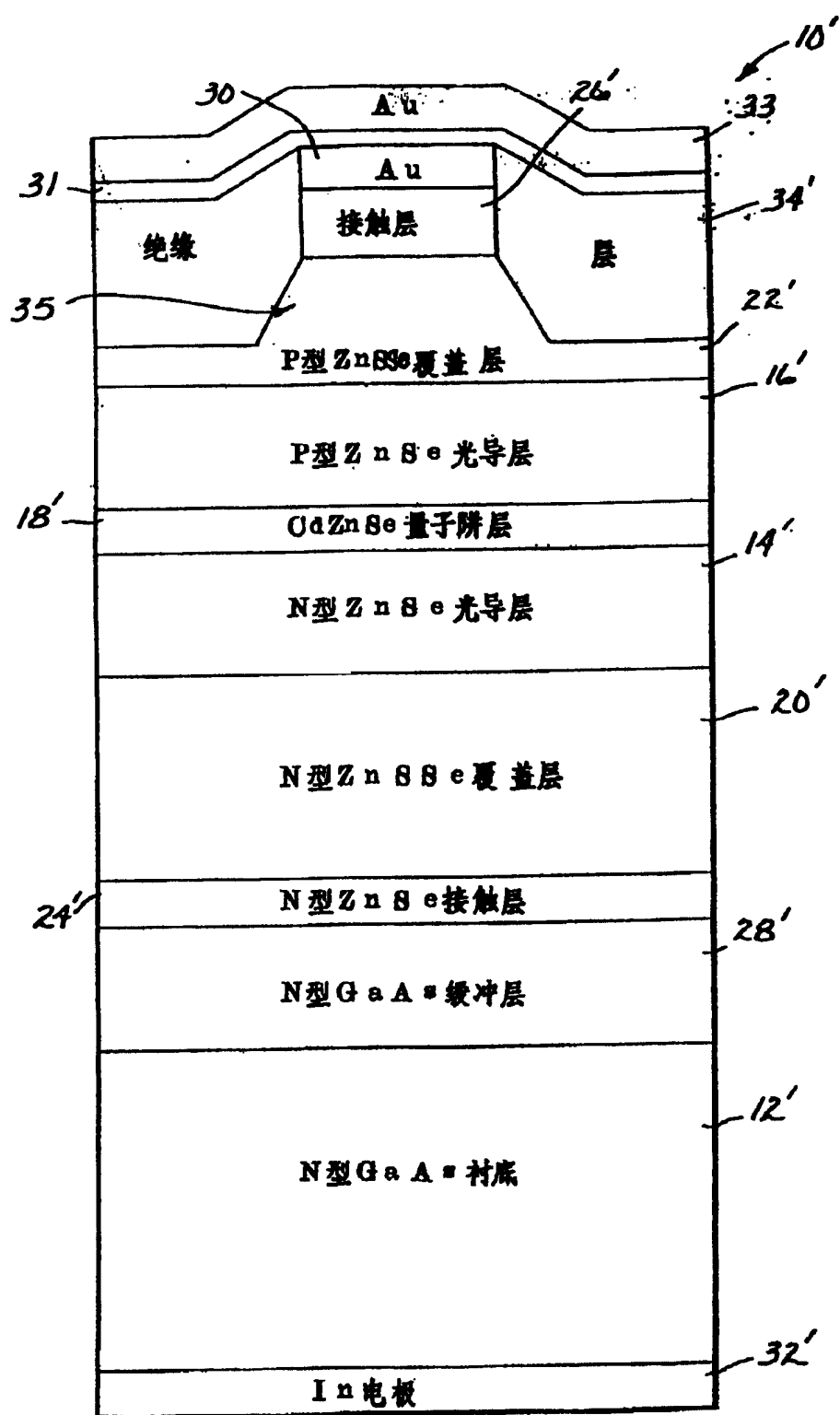
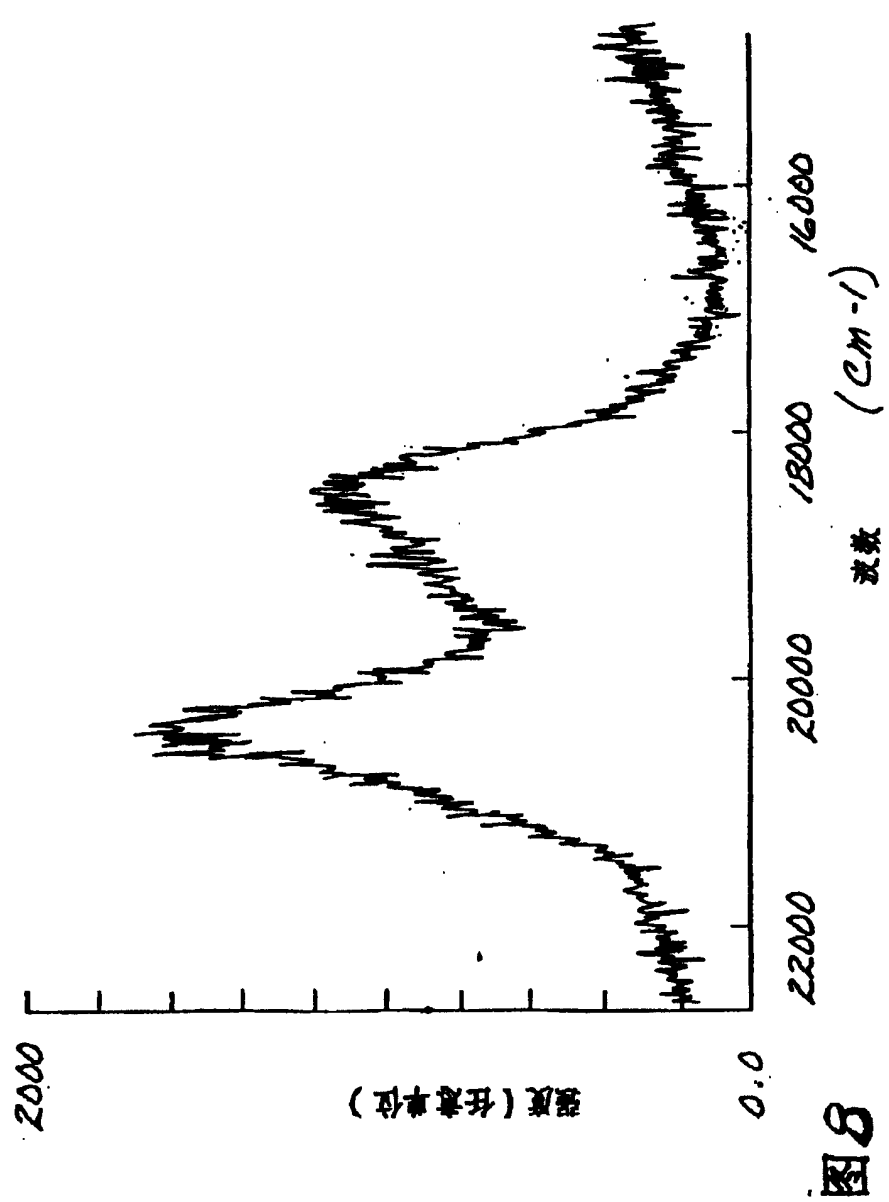


图7



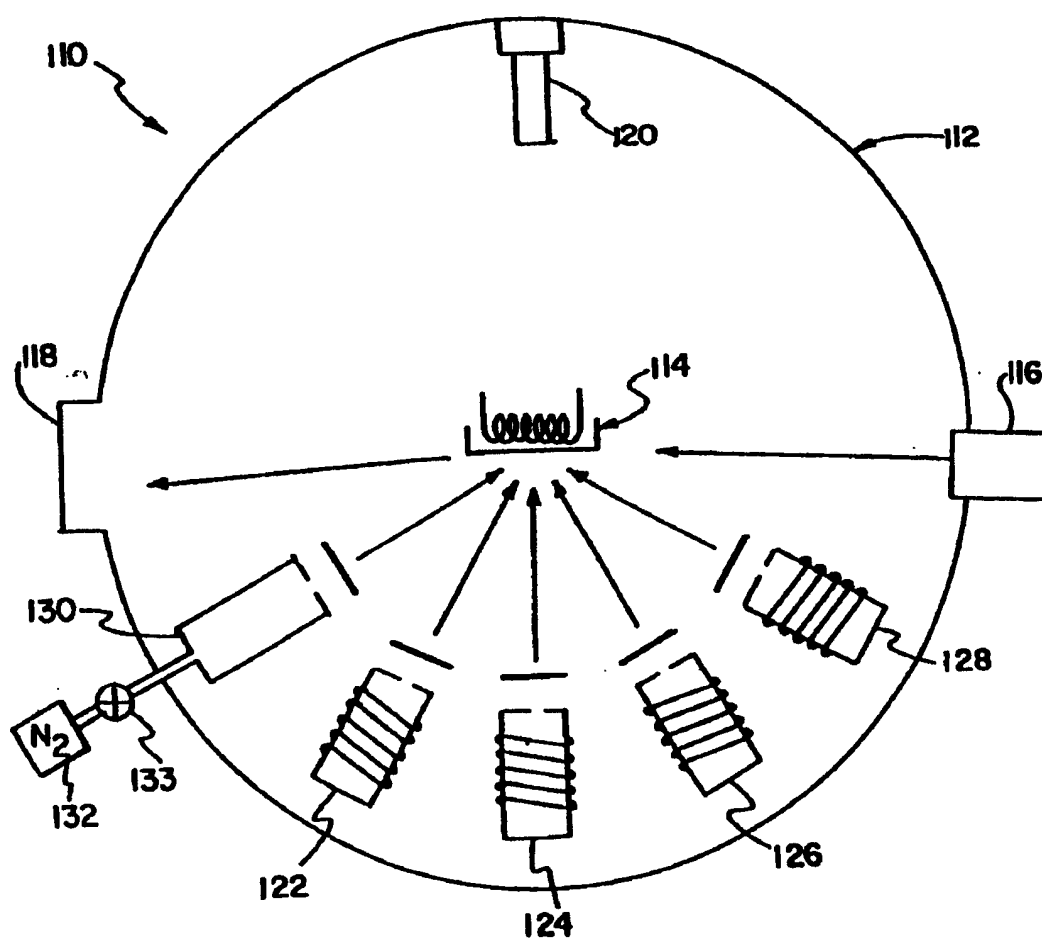


图9

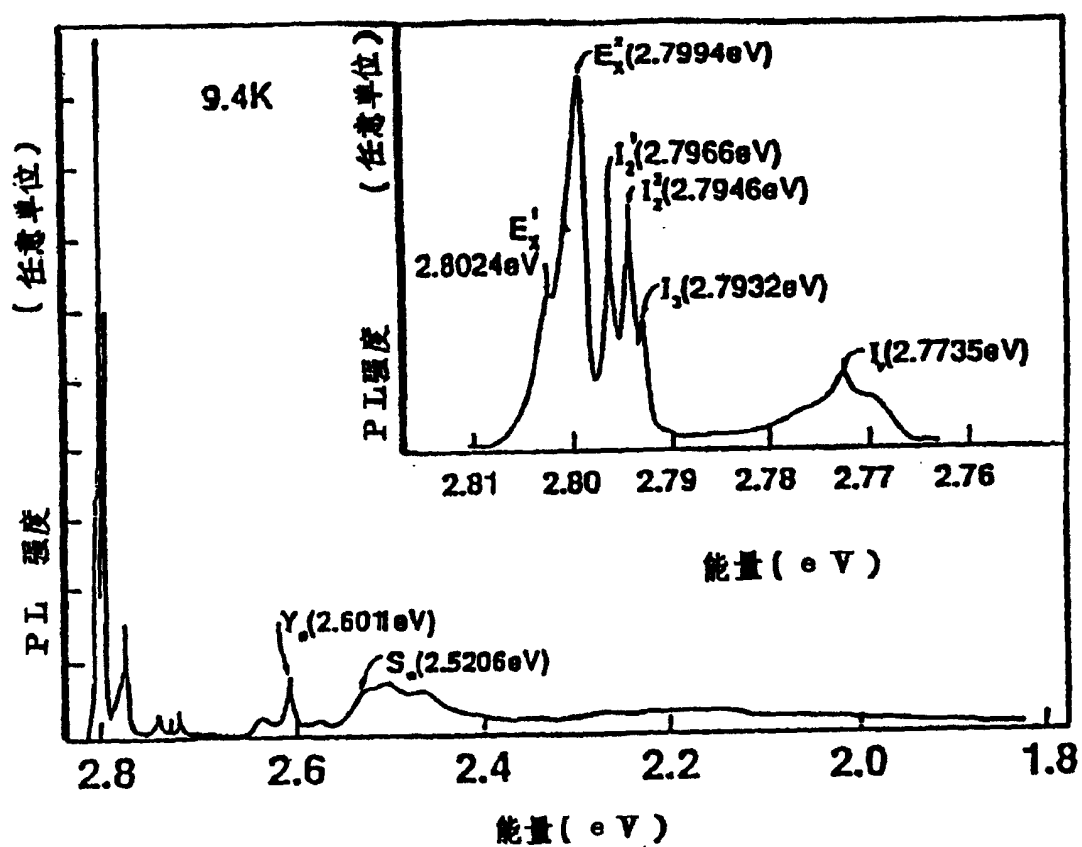


图10A

图11A

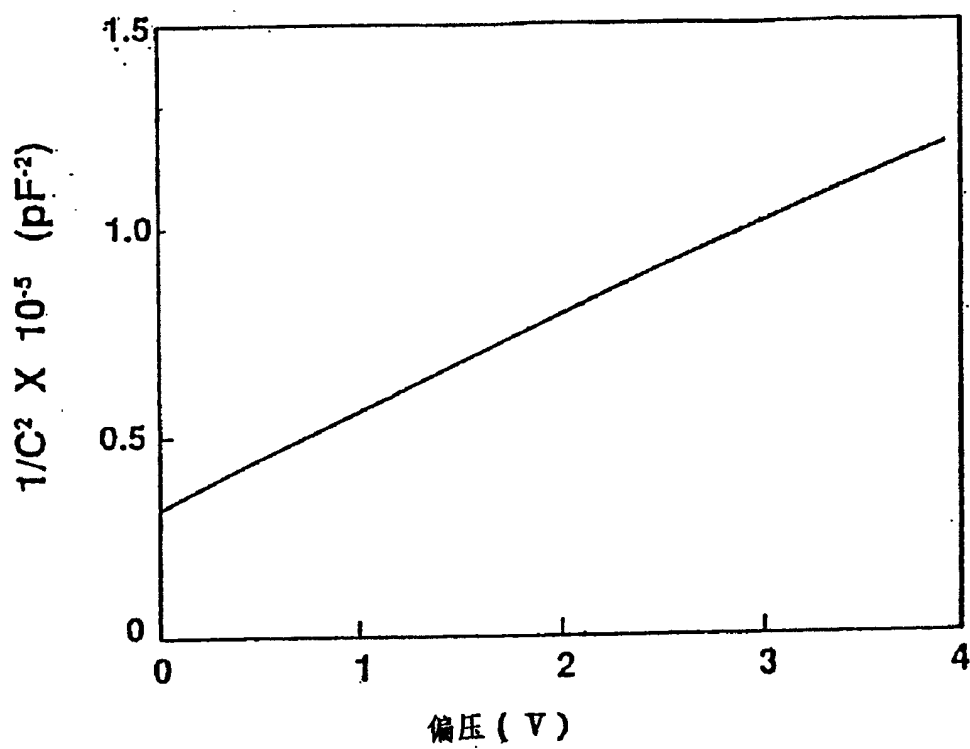


图11B

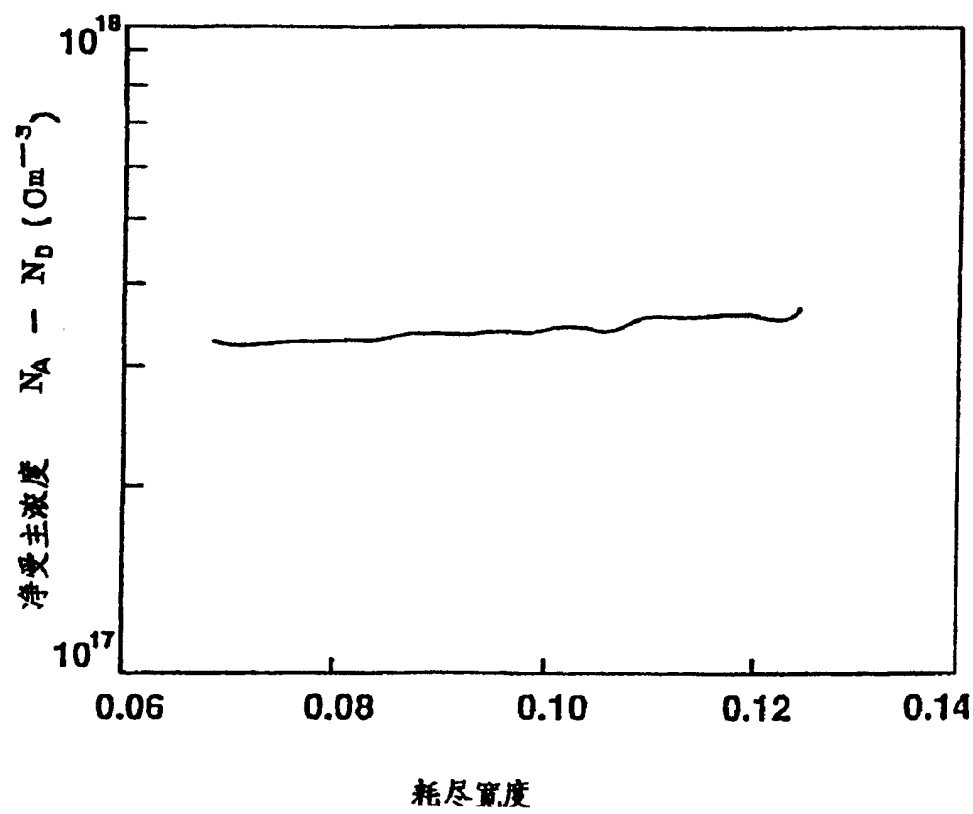


图12A

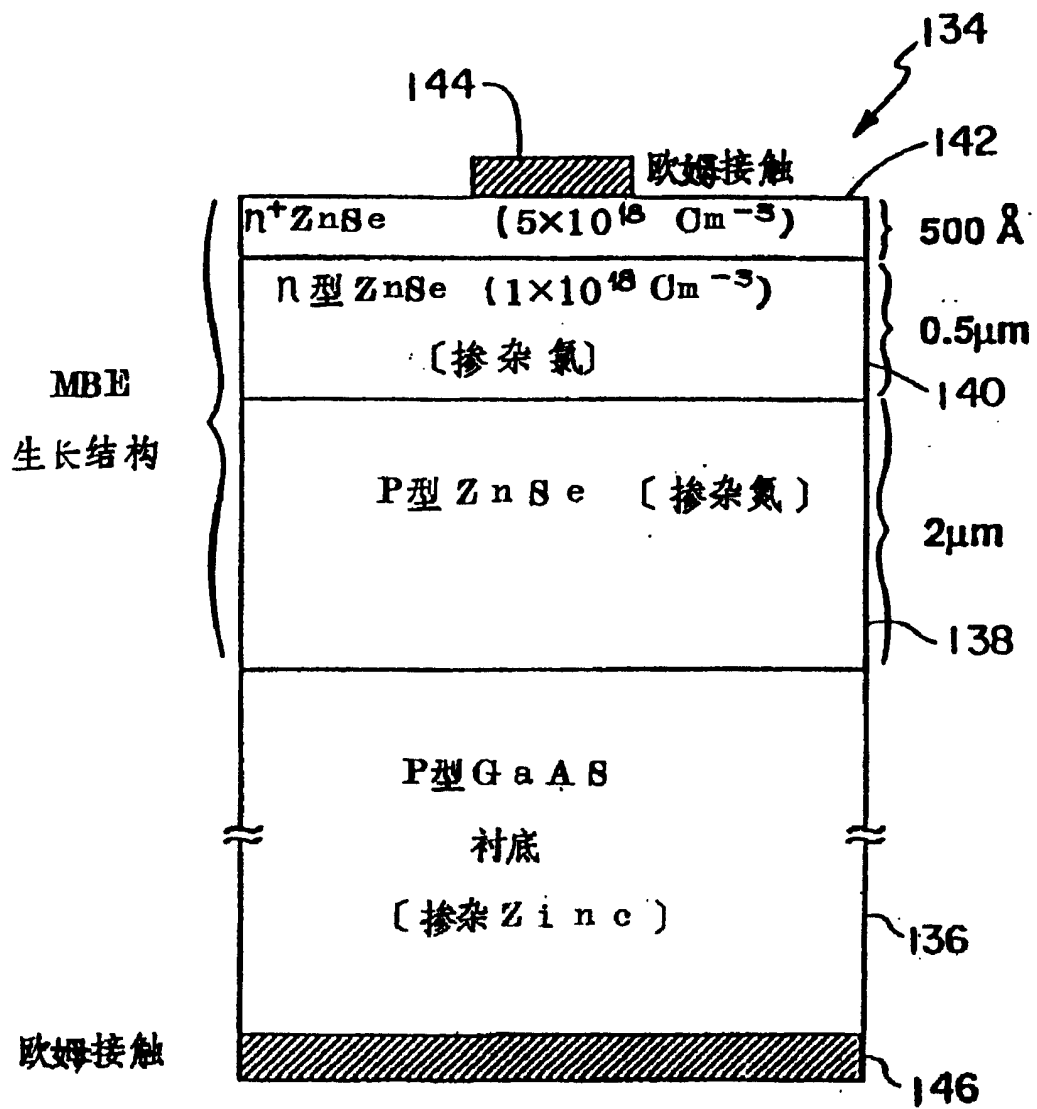


图12B

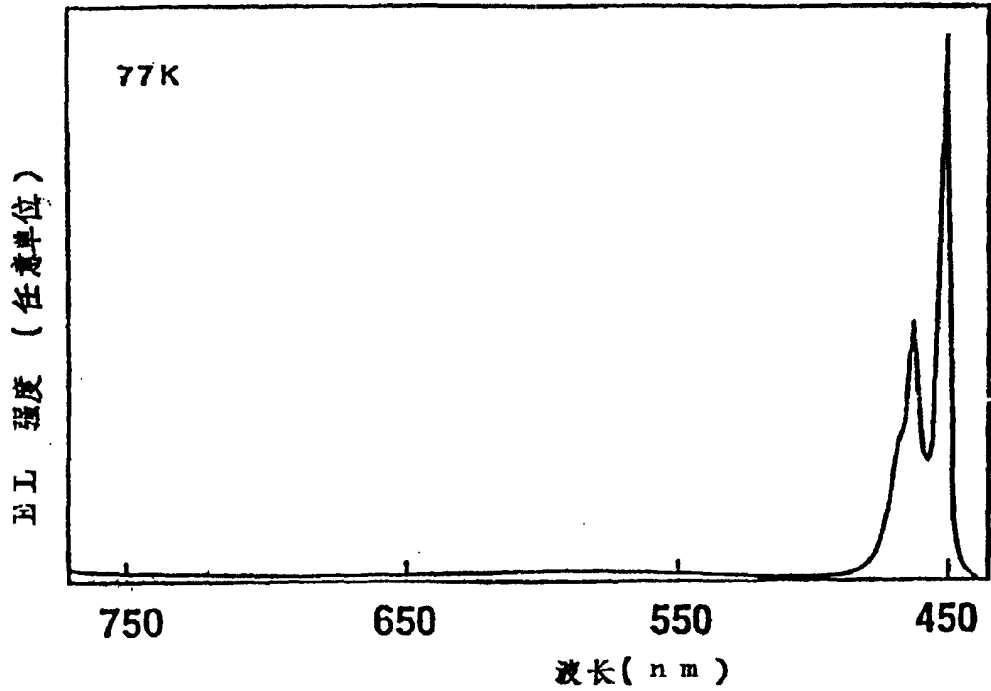


图13

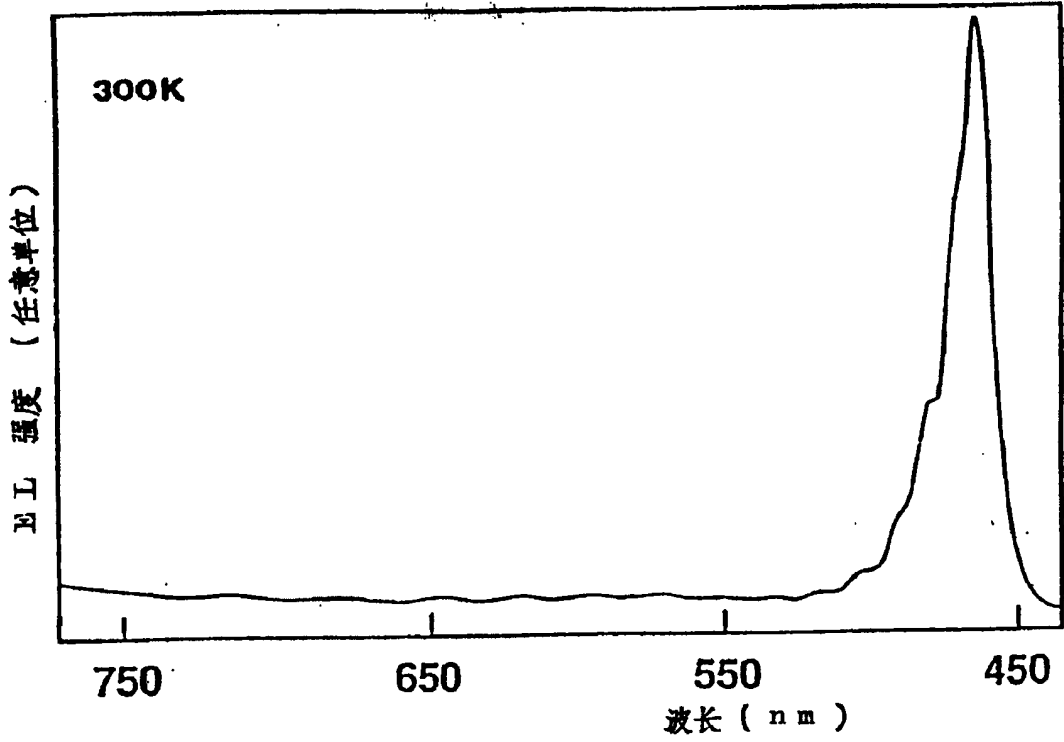


图14

