



(19) **RU**⁽¹¹⁾ **2 127 478**⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **H 01 S 3/19**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 93058663/25, 12.05.1992

(30) Приоритет: 15.05.1991 US 07/700580
15.05.1991 US 07/700601
15.05.1991 US 07/700606

(46) Дата публикации: 10.03.1999

(56) Ссылки: EP 0380106 A, 01.09.90. GB 2226698
A, 04.07.90. FR 2613136 A1, 30.09.88. FR
2530081 A1, 13.01.84. SU 1139337 A, 07.10.87.

(85) Дата перевода заявки PCT на национальную
фазу: 29.10.93

(86) Заявка PCT:
US 92/03782 (12.05.92)

(87) Публикация PCT:
WO 92/21170 (26.11.92)

(98) Адрес для переписки:
103051, Москва, Цветной б-р, 25 строение 3
Степто энд Джонсон Интернейшнл Безруковой
О.М.

(71) Заявитель:
Миннесота Майнинг энд Мэнюфекчуринг
Компани (US)

(72) Изобретатель: Хаас Майкл А. (US),
Ченг Хва (US), Депьюдт Джеймс М. (US), Ки Юн
(US)

(73) Патентообладатель:
Миннесота Майнинг энд Мэнюфекчуринг
Компани (US)

(54) СИНЕ-ЗЕЛЕНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ ДИОД

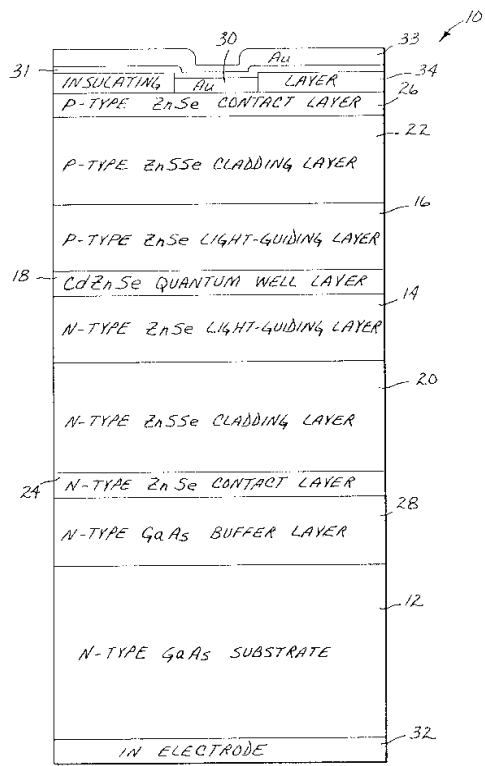
(57) Реферат:

Использование: в области технической физики. Сущность: лазерный диод содержит множество слоев полупроводника II-VI групп, образующих р-п-переход, при этом, например, на полупроводниковой подложке n-типа проводимости последовательно выполнены слои: буферный слой n-типа, нижний контактный слой n-типа, слой нижней оболочки n-типа, первый световодный слой n-типа, активный слой с квантовой ямой, второй световодный слой p-типа, слой верхней оболочки p-типа и верхний контактный слой p-типа. Активный слой может быть выполнен составным и содержать цинк и селен или цинк, селен и кадмий. Техническим результатом изобретения является создание лазерного диода, излучающего свет в области спектра в интервале длин волн 430 - 590 нм. 9 з.п. ф-лы, 14 ил.

RU 2 1 2 7 4 7 8 C 1

RU 2 1 2 7 4 7 8 C 1

RU 2127478 C1



Фиг.1

RU 2127478 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 127 478** ⁽¹³⁾ **C1**
 (51) Int. Cl.⁶ **H 01 S 3/19**

RUSSIAN AGENCY
 FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

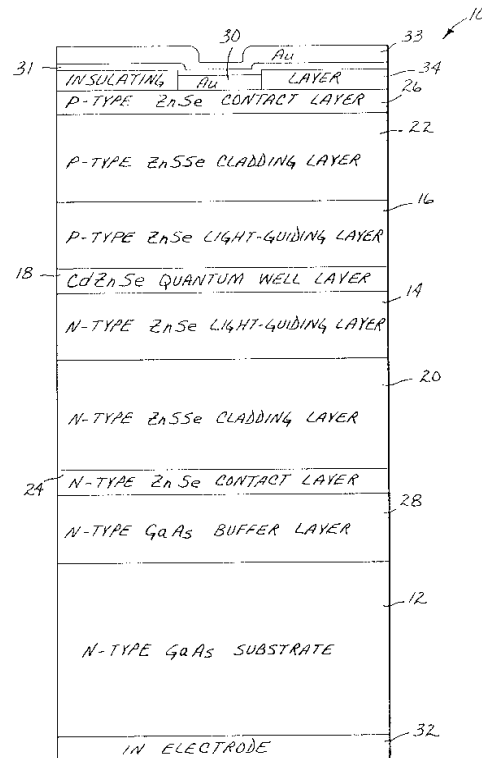
(21), (22) Application: 93058663/25, 12.05.1992
 (30) Priority: 15.05.1991 US 07/700580
 15.05.1991 US 07/700601
 15.05.1991 US 07/700606
 (46) Date of publication: 10.03.1999
 (85) Commencement of national phase: 29.10.93
 (86) PCT application:
 US 92/03782 (12.05.92)
 (87) PCT publication:
 WO 92/21170 (26.11.92)
 (98) Mail address:
 103051, Moskva, Tsvetnoj b-r, 25 stroenie 3
 Stepto ehnd Dzhonson Internejshnl Bezrukovoj
 O.M.

(71) Applicant:
**Minnesota Majning ehnd Mehnjufekchuring
 Kompani (US)**
 (72) Inventor: **Khaas Majkl A. (US),
 Cheng Khva (US), Dep'judt Dzhejms M. (US), Ki
 Jun (US)**
 (73) Proprietor:
**Minnesota Majning ehnd Mehnjufekchuring
 Kompani (US)**

(54) **BLUE-AND-GREEN LASER DIODE**

(57) Abstract:

FIELD: engineering physics. SUBSTANCE: laser diode has many layers of group II-IV conductors forming p-n junction; n-type semiconductor substrate may carry, for example, the following layers applied one after another: n-type buffer layer, lower n-type contact layer, lower n-type shell layer, first n-type light-conductor layer, active layer with quantum well, second p-type light-conductor layer, upper p-type shell layer, and upper p-type contact layer. Upper layer may be composite and may contain zinc and selenium or zinc, selenium, and cadmium in its composition. Laser diode emits light in spectrum region within the range of wavelengths from 430 to 590 nm. EFFECT: improved design. 10 cl, 17 dwg



Фиг.1

RU 2 1 2 7 4 7 8 C 1

RU 2 1 2 7 4 7 8 C 1

Изобретение относится к области технической физики, а именно к полупроводниковым лазерным диодам. Полупроводниковые лазерные диоды хорошо известны и описаны, например, в Главе 12 книги Зи "Физика полупроводниковых приборов", 2-е изд., стр. 681-742 (1981). В настоящее время большинство выпускаемых промышленностью лазерных диодов изготавливается из полупроводниковых соединений элементов III-V групп и их сплавов, таких как GaAs или AlGaAs. Эти приборы излучают свет в инфракрасной и красной областях спектра, например, в интервале длин волн от 630 до 1550 нм. Лазерные диоды такого типа имеют очень широкий диапазон применений и используются в средствах связи, запоминающих устройствах, датчиках и системах формирования изображений.

Тем не менее, существует множество областей применения, для которых длина волны света, генерируемого инфракрасными и красными лазерными диодами, оказывается непригодной. Конкурентно-способные лазерные диоды, испускающие излучение при более короткой длине волн, например, в зеленой и синей частях спектра (т.е. в интервале длин волн от 590 до 430 нм), нашли бы очень широкое применение. Более коротковолновые лазерные диоды также улучшили бы рабочие характеристики и расширили бы возможности многих систем, в которых сейчас используются лазерные диоды инфракрасного и красного спектра.

Полупроводники и сплавы с большой шириной запрещенной зоны из II-VI групп, и в частности ZnSe, в течение многих лет считались перспективными материалами для изготовления устройств синего и зеленого излучения. В 1960-е годы лазерное действие с использованием электронно-лучевых методов накачки было продемонстрировано на нескольких полупроводниках II-VI групп. Обзор этих работ приведен в статье Колака и др. "Лазеры II-VI групп с электронно-лучевой накачкой", J. Crystal Growth, 72, 504 (1985). В последнее время также было много демонстраций лазерного действия с фото- и электронно-лучевой накачкой для эпитаксиальных полупроводниковых материалов типа II-VI. См. например, Потс и др., "Лазерное излучение с электронно-лучевой накачкой из ZnSe, выращенного с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии", Appl. Phys. Lett., 50, 7 (1987) и Динг и др., "Лазерные действия в сине-зеленом спектре с оптической накачкой из структур (Zn,Cd)Se/ZnSe с одиночной квантовой ямой", Appl. Phys. Lett., 57, стр. 2756 (1990). По мере прогресса в исследованиях полупроводников типа II-VI с большей шириной запрещенной зоны было выявлено несколько принципиальных технологических трудностей, в том числе: 1) неспособность получать ZnSe и соответствующие сплавы р-типа с малым сопротивлением; 2) неспособность формировать омические контакты приборного качества к ZnSe и соответствующим сплавам р-типа; и 3) отсутствие подходящих систем материалов для гетероструктур с согласованной кристаллической решеткой.

В настоящее время для изготовления

нелегированных слоев и слоев n-типа ZnSe приборного качества, как правило, на подложках из арсенида галлия используются современные методы эпитаксиального наращивания, такие как молекулярно-лучевая эпитаксия (MBE) и осаждение металлоорганических соединений из паровой фазы (MOCVD). Сообщалось также о выращивании низкоомного ZnSe р-типа с использованием в качестве легирующих примесей Li и N(NH₃). Некоторое время считали, что верхний предел достижимой чистой концентрации акцепторов (N_A-N_D) равен примерно 10¹⁷ см⁻³. Однако в настоящее время в ZnSe:N, выращенном путем молекулярно-лучевой эпитаксии с использованием свободных радикалов азота, полученных с помощью высокочастотного плазменного источника, были достигнуты значительно более высокие чистые концентрации акцепторов. См., например, Парк и др., "Легирование ZnSe р-типа пучком атомарного азота в процессе молекулярно-лучевого эпитаксиального наращивания", Appl. Phys. Lett., 57, стр. 2127 (1990). Наивысшая чистая концентрация акцепторов в ZnSe, достигнутая при использовании данной технологии, составляет 2 • 10¹⁸ см⁻³. Об элементарных синих светоизлучающих диодах сообщали несколько лабораторий, пользующихся этой технологией. См. Парк и др., Appl. Phys. Lett., процитированная непосредственно перед этим статья.

Из полупроводниковых систем II-VI групп с большой шириной запрещенной зоны, которые были достаточно хорошо изучены, а именно ZnSeTe, CdZnSe, ZnSSe и CdZnS, только CdZnS-ZnSe дают систему с согласованными постоянными кристаллических решеток. К сожалению эта система обладает очень малой разностью ширины запрещенных зон (около 0,05 эВ), совершенно недостаточной для удерживания носителей, необходимого для создания простых лазерных диодов с двойной гетероструктурой. Таким образом, для достижения разности ширины запрещенных зон более 0,2 эВ необходимо использовать системы с деформированными слоями (например ZnSe-Cd_xZn_{1-x}Se с x ≥ 0,2). Для предотвращения возникновения дислокаций несовмещения, ухудшающих эффективность люминесценции, толщина деформированного слоя должна быть меньше критической. Однако лазер с простой двойной гетероструктурой, изготовленный соответствующим образом, имел бы настолько тонкий активный слой (из-за большого рассогласования, требуемого для обеспечения достаточной разницы ширины запрещенных зон), что оптическая мода была бы очень плохо ограничена. Поэтому коэффициент ограничения (перекрытие оптической моды и светоизлучающей области) был бы малым, а потери в подложке высокими, что приводило бы к появлению недопустимо больших пороговых токов. Таким образом, получение лазерных диодов с простой двойной гетероструктурой на этих материалах II-VI групп с большой шириной запрещенной зоны является непрактичным.

По этим причинам сообщения о демонстрации лазерных диодов, изготовленных из полупроводниковых

соединений II-VI групп, отсутствуют. Конкурентно-способные лазерные диоды подобного типа были бы исключительно желательны и имели бы широкое применение.

Вследствие широкого круга важных применений для таких приборов указанным материалам было посвящено большое количество исследований и разработок. В результате этих работ было выявлено много серьезных препятствий, мешающих изготовлению конкурентноспособных приборов II-VI групп. Практически же, несмотря на все эти исследования, об элементарных синих светоизлучающих диодах (светодиодах), изготовленных из эпитаксиального полупроводника II-VI групп (ZnSe), впервые было сообщено только в 1988 году. См., например, Ясуда и др., Appl. Phys. Lett., 52, 57 (1988). Сообщения же о лазерных диодах, изготовленных из этих материалов, неизвестны.

Существенной проблемой была невозможность легирования р-типа селенида цинка (ZnSe) или других соответствующих полупроводниковых материалов II-VI групп для получения достаточных чистых концентраций акцепторов. Недавно в этой области были сделаны серьезные усовершенствования. См., например, Парк и др., "Легирование ZnSe р-типа пучком атомов азота в процессе молекулярно-лучевого эпитаксиального наращивания", Appl. Phys. Lett., 57, стр. 2127 (1990).

Другим недавним достижением в технологии полупроводников II-VI групп является выращивание эпитаксиальных пленок при низких температурах с использованием молекулярно-лучевой эпитаксии и источника с термодиссоциацией для элементов групп VI. См., например, Чанг и др., "Низкотемпературное наращивание ZnSe путем молекулярно-лучевой эпитаксии с использованием диссоциированного селена", Appl. Phys. Lett., т. 56, стр. 848 (1990).

Проблему представляет также изготовление низкоомных омических контактов к областям и п, и р-типа на полупроводниках II-VI групп. Для конкурентно-способных приборов II-VI групп (например, приборов с низким рабочим напряжением и малым тепловыделением) хорошие омические контакты необходимы.

Обычные методы изготовления омических контактов металл-полупроводник основаны на использовании металлических систем (нередко термически вплавляемых) с целью получения низкого барьера для инъекции носителей и/или с целью как можно более сильного легирования поверхности контактного слоя полупроводника примесями с неглубоким энергетическим уровнем. Из-за малой высоты барьера и высокой степени легирования полупроводникового слоя потенциальные барьеры являются настолько тонкими, что туннелирование носителей через барьеры становится весьма значительным. Практически во всех коммерческих полупроводниковых приборах и интегральных схемах для инъекции носителей применяется именно такой подход.

Обычно подразумевается, что такая же методика (например, легирование и напыление золота) должна быть пригодна и для получения омических контактов на ZnSe

р-типа и других полупроводниках II-VI групп. Фактически же, после того, как научились выращивать низкоомный ZnSe р-типа, стало ясно, что использовать для получения приемлемых омических контактов обычную технологию невозможно. Пока что стабильная металлическая система с низким барьером и очень высокие уровни легирования для этих полупроводников отсутствуют. Одним из исключений из этого правила является ZnTe, который допускает простое легирование р-типа. На этом полупроводнике можно также изготовить омические контакты и с использованием обычных методов. Тем не менее очевидно, что существует потребность в усовершенствованной технологии омических контактов для других р-полупроводников II-VI групп с большой шириной запрещенной зоны.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 представляет поперечное сечение (не в масштабе), иллюстрирующее структуру лазерного диода на полупроводнике II-VI групп в соответствии с настоящим изобретением.

Фиг. 2 представляет схематическое изображение системы для молекулярно-лучевой эпитаксии, использованной для изготовления диода, показанного на фиг.1.

Фиг. 3 представляет вольт-амперную характеристику образцов золотых омических контактов на ZnSe р-типа, аналогичных тем, которые были выполнены в лазерном диоде, показанном на фиг.1.

Фиг. 4 представляет схему энергетических зон омического контакта на ZnSe р-типа, одинакового с теми, какие были выполнены в лазерном диоде, показанном на фиг.1.

Фиг.5 представляет кривую зависимости измеренной выходной оптической мощности лазерного диода, показанного на фиг.1, от подаваемого тока.

Фиг. 6(а) представляет кривую зависимости измеренной интенсивности мгновенного (нелазерного) светового излучения лазерного диода, показанного на фиг.1, от длины волны.

Фиг.6(б) представляет кривую зависимости измеренной интенсивности стимулированного (лазерного) светового излучения лазерного диода, показанного на фиг.1, от длины волны.

Фиг. 6(в) представляет подробное изображение области центральной длины волны для фиг.6(б).

Фиг. 7 представляет поперечное сечение, иллюстрирующее структуру с поясковым волноводом альтернативного варианта реализации лазера, показанного на фиг.1.

Фиг. 8 представляет кривую спектра низкотемпературной фотолюминесценции образца слоя р-типа для омического контакта, одинакового с теми, которые были выполнены в лазерном диоде, показанном на фиг.1.

Фиг.9 представляет схему установки молекулярно-лучевой эпитаксии для легирования полупроводников в соответствии с настоящим изобретением.

Фиг. 10(а) и 10(б) представляют собой кривые зависимости фотолюминесценции от энергии.

Фиг. 11(а) представляет кривую зависимости $1/C^2$ от напряжения смещения для образца полупроводника, описанного в разделе "Подробное описание

предпочтительных вариантов реализации изобретения".

Фиг.11(б) представляет кривую зависимости чистой плотности акцепторов от ширины обедненной области для полупроводника, описанного в разделе "Подробное описание предпочтительных вариантов реализации изобретения".

Фиг. 12(а) представляет поперечное сечение (не в масштабе) светоизлучающего диода, описанного в разделе "Подробное описание предпочтительных вариантов реализации изобретения".

Фиг. 12(б) представляет кривую зависимости интенсивности электролюминесценции от отношения длин волн для светоизлучающего диода, изображенного на фиг.12(а), при 77К.

Фиг. 13 представляет кривую зависимости интенсивности электролюминесценции от отношения длин волн для светоизлучающего диода, изображенного на фиг.12(а), при комнатной температуре.

Фиг. 14 представляет поперечное сечение (не в масштабе) второго светоизлучающего диода, описанного в разделе "Подробное описание предпочтительных вариантов реализации изобретения".

Описание предпочтительных вариантов реализации изобретения

На фиг.1 обобщенно изображена структура лазерного диода 10 в соответствии с настоящим изобретением. Лазерный диод 10 является прибором II-VI групп с большой шириной запрещенной зоны, изготовленным из гетероэпитаксиальных слоев ZnS_xSe_{1-x} , $ZnSe$ и $Cd_yZn_{1-y}Se$, выращенных с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложке из арсенида галлия (GaAs). Экспериментальные образцы этих диодов обладали лазерным действием, излучая когерентный сине-зеленый свет в области 490 нм из структуры $Cd_yZn_{1-y}Se$ с квантовой ямой при импульсной инжекции носителей при 77К.

Лазерный диод 10 изготовлен на арсенидгаллиевой подложке 12 и включает нижний (первый) и верхний (второй) световодные слои $ZnSe$ 14 и 16 соответственно, разделенные активным слоем 18 с квантовой ямой из $Cd_yZn_{1-y}Se$. Поверхности световодных слоев 14 и 16, противоположные по отношению к активному слою 18, граничат с нижней и верхней оболочками из ZnS_xSe_{1-x} 20 и 22 соответственно. Нижний омический контактный слой $ZnSe$ 24 расположен на поверхности нижней оболочки 20, противоположной по отношению к световодному слою 14, а верхний омический контактный слой $ZnSe$ 26 расположен на поверхности верхней оболочки 22, противоположной по отношению к световодному слою 16. Арсенидгаллиевый слой 28 отделяет подложку 12 от нижнего контактного слоя $ZnSe$ 24 с целью обеспечения высокого кристаллографического качества контакта и последовательно наращиваемых слоев. Изоляционный слой полиимида 34 покрывает поверхность верхнего омического контактного слоя 26, противоположную по отношению к верхней оболочке 22. Электрический контакт к омическому контактному слою 26 выполнен в виде золотого электрода 30, сформированного в окне в изоляционном

слое 34. Для облегчения присоединения выводов на слой полиимида 34 и открытую часть золотого электрода 30 наносили тонкий слой титана 31, а затем последний слой золота 33. Электрический контакт к нижней стороне лазерного диода 10 выполнен в виде индиевого электрода 32 на поверхности подложки 12, противоположной по отношению к нижнему слою 24 омического контакта 24.

В экспериментальных образцах лазерных диодов 10 слои 24, 20 и 14 легированы примесью n-типа - хлором (то есть имеют проводимость первого типа). Слои 16, 22 и 26 легированы примесью p-типа - азотом (то есть имеют проводимость второго типа). Активный слой 18 представляет нелегированный слой с квантовой ямой из полупроводника $Cd_{0,2}Zn_{0,8}Se$, нанесенного до толщины 0,01 мкм. Световодные слои 14 и 16 имеют толщину по 0,5 мкм. Нижний световодный слой 14 легирован до чистой концентрации доноров $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а верхний световодный слой 16 легирован до чистой концентрации акцепторов $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Оболочки 20 и 22 являются слоями полупроводникового материала $ZnS_{0,07}Se_{0,93}$, нанесенного до толщины 2,5 и 1,5 мкм соответственно. Чистая концентрация доноров в нижнем плакирующем слое составляет $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Чистая концентрация акцепторов в верхнем плакирующем слое составляет $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Оба омических контактных слоя 24 и 26 в этих экспериментальных приборах имеют толщину по 0,1 мкм. Верхний омический контактный слой имеет легирование n-типа до чистой концентрации доноров $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Нижний омический контактный слой имеет легирование p-типа до чистой концентрации акцепторов $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Для изготовления лазерных диодов в соответствии с настоящим изобретением могут быть также использованы другие параметры и материалы. Например, толщина слоев 24, 20, 14, 16, 22 и 26 может изменяться так, как это необходимо для заданного применения. Типичные диапазоны толщин для контактных, оболочечных и световодных слоев составляют от 0,03 до 1,0 мкм, от 0,5 до 5,0 мкм и от 0,1 до 1,0 мкм соответственно. Как правило, толщины световодных слоев 14 и 16 должны выбираться из условия минимизации ширины оптической моды. Если слои 14 и 16 слишком тонки, затухающие хвосты волновой функции будут проникать глубоко внутрь оболочек 20 и 22. Оболочки 20 и 22 должны иметь толщину, достаточную для того, чтобы сделать поглощение оптической моды в подложке 12 и электроде 32 ничтожно малым. Соединение $Cd_xZn_{1-x}Se$ (которое определяет длину волны лазера) с x, равным примерно 0,2, было выбрано с целью обеспечить достаточно большую разность ширины запрещенных зон ($\Delta E_{зон} =$ приблизительно 0,2 эВ) для облегчения эффективного ограничения носителей. При увеличении значения x глубина квантовой ямы увеличивается, однако при этом из-за увеличения рассогласования кристаллических решеток толщина слоя должна уменьшаться, вследствие чего падает эффективность накапливания носителей в потенциальной яме.

Соединение ZnS_ySe_{1-y} с y, равным

примерно 0,07, было выбрано с целью обеспечить достаточно большую разницу коэффициента преломления по сравнению с коэффициентом преломления световодных слоев из ZnSe для образования волновода с малыми потерями. Это соединение обладает также отличной морфологией, поскольку при температуре роста около 300°C параметры его решетки почти согласованы с арсенидгаллиевой подложкой.

Могут быть использованы другие легирующие примеси n-типа, а именно Ga, Al, In, I, F и Br. В качестве легирующих примесей p-типа могут также быть использованы кислород или литий. К числу других легирующих примесей p-типа из V группы относятся мышьяк и фосфор. Можно также использовать более высокие концентрации доноров и акцепторов, хотя они не должны быть такими высокими, чтобы вызвать чрезмерное поглощение свободных носителей.

Экспериментальные образцы лазерного диода 10 изготавливались на легированной кремнием подложке 12 из GaAs n⁺-типа с кристаллографической ориентацией (100). Подложки 12 подобного типа серийно выпускаются рядом производителей, включая компанию "Сумитомо Электрик Индастриз, Лтд". Арсенидгаллиевый буферный слой 28 в данном варианте реализации имеет толщину 1 мкм и легирование n⁺-типа кремнием до чистой концентрации доноров $1 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Могут также быть использованы другие соответствующие подложки (например ZnSe, AlAs, GaInP, или Ge) и буферные слои (например AlGaAs, AlAs, GaInP, AlInP, AlInAs или GaInAs). Толщина буферного слоя 28 также может быть различной, хотя она должна обеспечивать надлежащую высококачественную поверхность для наращивания полупроводников II-VI групп. В случае использования соответствующей высококачественной подложки и соответствующей подготовки поверхности буферный слой 28 может не потребоваться.

Постоянные решеток ZnSSe в оболочках 20 и 22 и ZnSe в смежных слоях 24, 14 и 16, соответственно, не совпадают примерно на 0,3%. Предварительные исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) показали, что ZnSe в световодных слоях 14 и 16 по крайней мере частично деформирован за счет дислокаций, возникающих на границах раздела световодных слоев и смежных оболочек из ZnSSe 20 и 22 соответственно. Эти предварительные исследования показали также, что толщина активного слоя 18 квантовой ямы из CdZnSe меньше критической толщины для данной системы материалов. Поэтому активный слой 18 с квантовой ямой является псевдоморфным и дислокации в светоизлучающей области лазерного диода 10 минимизированы. Максимальная псевдоморфная толщина для деформированных эпитаксиальных слоев типа слоя 18 зависит от состава и может быть вычислена по формуле, приведенной в работе Мэтьюза и др. "Дефекты в многослойных эпитаксиальных структурах", J. Crystal Growth, т. 27, стр. 118 (1974). Введение слоя 18 с квантовой ямой, который также мог бы быть псевдоморфным слоем из другого полупроводникового материала,

например из ZnSeTe, способствует работе лазерного диода 10 при низком пороговом токе, когда он располагается внутри более толстого волновода с малыми потерями II-VI. Волновод может быть выполнен в виде световодных слоев 14 и 16 с более высоким коэффициентом преломления и оболочек 20 и 22 с меньшим коэффициентом преломления, которые могут иметь сравнительно небольшую разницу ширины их запрещенных зон и не требуют точного согласования постоянных кристаллических решеток. Состав световодных слоев может выбираться из условия минимизации дислокаций и/или получения волновода с точным коэффициентом преломления.

На фиг. 2 изображена система молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) 50, использованная для изготовления описанного выше лазерного диода 10. Система для молекулярно-лучевой эпитаксии 50 включает две эпитаксиальные камеры 52 и 54, соединенных сверхвысоковакуумным трубопроводом 56. Каждая из камер 52 и 54 включает высоковольтную электронно-лучевую пушку 58, экран для фосфора 60, нагреватель 90 подложки и датчик потока 62. Эпитаксиальные камеры типа 52 и 54 являются общеизвестными и выпускаются серийно. Для изготовления экспериментальных лазерных диодов 10 использовалась установка МЛЭ модели 430 фирмы "Перкин-Элмер".

Эпитаксиальная камера 52 используется для наращивания на подложке 12 буферного слоя GaAs 28 и содержит эффузионный элемент 64 для галлия и диссоциирующий элемент 66 для мышьяка. Предусмотрен также эффузионный элемент 68 для кремния в качестве источника легирующей примеси n-типа. Подложка 12 очищается и подготавливается с использованием обычных или иных известных методов и перед введением в камеру 52 закрепляется на молибденовом держателе (на фиг. 2 не показан) с помощью индиевого припоя. В качестве примера, для изготовления экспериментального лазерного диода 10 были использованы методы подготовки подложки, описанные в статье Чанга и др. "Молекулярно-лучевое эпитаксиальное наращивание ZnSe с использованием диссоциирующего источника селена", J. Vac. Sci. Technol., В8, 181 (1990). Легированный кремнием буферный слой 28 на подложке 12 выращивали, эксплуатируя камеру 52 обычным образом, как это описано, например, в книге "Технология и физика молекулярно-лучевой эпитаксии" под ред. И.Г.К. Паркера, изд-во "Пленум Пресс", 1985. Полученный буферный слой 28 имеет обогащенную мышьяком поверхность, испытывающую перестройку с (4x4), о чем свидетельствуют наблюдения по методу отражательной дифракции высокоэнергетических электронов (RHEED). После этого образец, состоящий из арсенидгаллиевой подложки 12 и буферного слоя 28, через сверхвысоковакуумный трубопровод 56 переносили в эпитаксиальную камеру 54 для дальнейшей обработки.

Все остальные слои прибора (24, 20, 14, 18, 16, 22 и 26) были выращены на буферном слое 28 и арсенидгаллиевой подложке 12 в эпитаксиальной камере 54. В связи с этим

камера 54 имеет эффузионный элемент для Zn 70, эффузионный элемент 72 для диссоциированного Se, эффузионный элемент 74 для ZnS (в качестве источника серы), эффузионный элемент 76 для Cd и стандартный эффузионный элемент 79 для Se (то есть главным образом Se₆). Как показано на рисунке, эффузионный элемент для диссоциированного селена 72 содержит объемный испаритель 84 и высокотемпературную зону диссоциации 82 и служит источником диссоциированного селена (включающего Se₂ и другие молекулы селена с числом атомов менее шести). Объемный испаритель 84 и высокотемпературная зона диссоциации 82, использованные для изготовления экспериментальных лазерных диодов 10, имеют обычную конструкцию, подробное устройство и возможности которой описаны в вышеупомянутой статье Чага и др. в журнале J. Vac. Sci. Technol. Эффузионный элемент 78 для хлора, в котором исходным материалом служит ZnCl₂, обеспечивает легирование примесью n-типа. Легирование примесью n-типа производится источником свободных радикалов азота 80. Источник свободных радикалов 80 соединен с источником 86 сверхчистого N₂ через натекатель 88. Источник свободных радикалов 80, использованный для изготовления лазерных диодов 10, выпускается серийно фирмой "Оксфорд Эплайд Рисерч Лтд", из Оксфордшира, Англия (модель No. MPD21). Этот источник имеет длину 390 мм. Пластина на торце источника, через которую выходит пучок, изготовлена из пиролитического нитрида бора и имеет девять сквозных отверстий диаметром 0,2 мм. Этот источник устанавливается на стандартном вводе для эффузионных элементов через 10-дюймовую (25,4 см) удлиненную трубку. Для изготовления лазерных диодов в источнике 86 использовался азот класса "чистый для анализа", выпускаемый фирмой "Мэтисон Газ Продактс". Давление на выходе натекателя источника 86 составляло 5 фунт/кв. дюйм.

Для наращивания контактных, оболочечных и световодных слоев n-типа 24, 20 и 14, соответственно, экспериментальных лазерных диодов 10 эпитаксиальная камера 54 работала так, как описано в статье Чанга и др. "Выращивание ZnSe p- и n-типа методом молекулярно-лучевой эпитаксии", J. Crystal Growth, 95, 512 (1989), с использованием источника 79 Se₆ в качестве источника селена. Активный слой 18 с квантовой ямой наращивался так, как это описано в статье Сеймарса и др. "Молекулярно-лучевая эпитаксия CdSe и производных сплавов Zn_{1-x}Cd_xSe и Cd_{1-x}Mn_xSe", J. Electronic Materials, т. 19, N. 6, стр. 543 (1990).

Для наращивания слоев p-типа - световодного слоя 16 и оболочки 22 эпитаксиальная камера 54 работала так, как описано в находящейся на одновременном рассмотрении патентной заявке США N 07/573428 Парка и др., озаглавленной "Легирование полупроводников IIB-VIA в ходе молекулярно-лучевой эпитаксии" и поданной 24 августа 1990 г., с использованием источника Se₆ 79. Сущность изобретения, описанного в вышеупомянутой патентной заявке США N 07/573428, воспроизведена

ниже.

Для легирования ZnSe в ходе молекулярно-лучевой эпитаксии, в результате которой получают тонкие эпитаксиальные пленки ZnSe p-типа, используется атомарный легирующий пучок (азота или кислорода), создаваемый источником свободных радикалов. Когда на камеру высокочастотного плазменного разряда в источнике свободных радикалов подается электромагнитная мощность с частотой 13,52 МГц, внутри камеры источника свободных радикалов из газообразного источника сверхвысокой чистоты генерируются атомы легирующей примеси. Для отделения источника свободных радикалов от камеры молекулярно-лучевой эпитаксии была использована рассеивающая пластина, имеющая 18 отверстий диаметром примерно 0,3 мм. Генерируемое количество атомов легирующей примеси регулировали за счет уровня подаваемой ВЧ-мощности и давления в камере высокочастотного плазменного разряда. Атомы легирующей примеси, поступающие в камеру молекулярно-лучевой эпитаксии через отверстия в рассеивающей пластине, использовались в качестве легирующей примеси в ходе молекулярно-лучевого эпитаксиального наращивания ZnSe.

В одном из вариантов реализации тонкие слои ZnSe наращивались на хорошо отполированную поверхность GaAs, у которой вектор нормали к поверхности был направлен существенно вдоль кристаллографической ориентации (001). Существует множество поставщиков как подложек из GaAs, например фирма "Сумитомо Электрик Индастриз, Лтд.", 1-1 Койякита 1-чоме, Итами, Хиого, 664 Япония, так и эпитаксиальных слоев GaAs, например "Спайри Корпорейшн", Пэтриотс Парк, Бедфорд, Массачусетс, 01730, пригодных для данной цели. Перед загрузкой в систему молекулярно-лучевой эпитаксии для наращивания ZnSe арсенидгаллиевые подложки обезжиривали в трихлорэтилене, ацетоне и изопропиловом спирте, ополаскивали в деионизованной воде и сушили путем обдува высокочистым газообразным азотом. Обезжиренные подложки подвергали химическому травлению в растворе, состоящем из шести частей серной кислоты, одной части перекиси водорода и одной части деионизованной воды, в течение нескольких минут (примерно от двух до пяти минут). Подложки ополаскивали в деионизованной воде и сушили путем обдува высокочистым газообразным азотом. После этого обезжиренные и химически протравленные обложки прикрепляли к молибденовым держателям, используя в качестве припоя расплав индия высокой чистоты. Подложки на держателях сразу же загружали в систему молекулярно-лучевой эпитаксии. В сверхвысоковакуумной камере наращивания арсенидгаллиевые подложки в течение одной-пяти минут прогревались при температуре 610°C для десорбции естественных окислов и обнажения нижележащей кристаллической структуры, на которую должен быть нанесен ZnSe с такой же кристаллической структурой. Типичные режимы наращивания ZnSe посредством молекулярно-лучевой эпитаксии являются следующими: отношение эквивалентных

давлений цинка и селена в пучке 1:2 (в диапазоне примерно от 1:4 до 2:1) и температуре наращивания 275 °С (в диапазоне примерно от 250 до 400°С). Типичные толщины слоев и скорости наращивания равняются 2 мкм и 0,5 мкм/час (в диапазоне примерно от 0,4 до 2,0 мкм/час) соответственно. Атомные легирующие примеси, генерируемые с помощью источника свободных радикалов, внедрялись в ZnSe при открывании механической заслонки, перекрывающей линию прямой видимости между источником свободных радикалов и нагретыми подложками.

В последние годы в исследованиях ZnSe, полупроводникового соединения IIB-VIA групп с большой шириной запрещенной зоны ($E_g=2,67$ эВ при комнатной температуре) особое внимание уделялось получению низкоомного материала р-типа. В настоящем изобретении используются способ и устройство для получения эпитаксиальных структур, содержащих р-п переходы в ZnSe. Это полезно для изготовления эффективных светоизлучающих приборов, таких как светоизлучающие диоды и диодные лазеры, работающие в синей области видимого спектра.

Прекрасным легирующим элементом р-типа являются азот или кислород. В дополнение к тому, что они обеспечивают большую чистую концентрацию акцепторов (примерно более $5 \cdot 10^{15}$ см⁻³) и малую компенсацию (ND/NA примерно менее 0,8), азот и кислород стабильны в ZnSe при температурах до 375°С.

Эпитаксиальные слои ZnSe/GaAs, получаемые путем легирования пучком атомного азота в процессе молекулярно-лучевого эпитаксиального наращивания, имеют большие чистые концентрации акцепторной примеси азота. В полученном ZnSe р-типа чистые плотности акцепторов достигали величины $4,9 \cdot 10^{17}$ см⁻³.

На фиг. 9 изображена система молекулярно-лучевой эпитаксии 110. Система молекулярно-лучевой эпитаксии 110 включает эпитаксиальную камеру 112, в которой находится подложка 114. Камера электронно-лучевой эпитаксии 112 включает электронно-лучевую пушку 116, экран 118 для фосфора и датчик потока 120. В эпитаксиальную камеру 112 входят эффузионные элементы 122, 124, 126 и 128. Эффузионные элементы 122, 124, 126 и 128 могут представлять, например, эффузионные элементы для Zn, Se и ZnCl₂. Система молекулярно-лучевой эпитаксии 110 включает также источник свободных радикалов 130. Источник свободных радикалов 130 может представлять собой источник свободных радикалов любого элемента из группы VA или кислорода. Например, источник свободных радикалов 130 может служить источником свободных радикалов азота, в котором сверхчистый азот N₂ поступает в источник свободных радикалов 130 из источника 132 сверхчистого азота N₂ через клапан 133. Источник свободных радикалов 130 выпускается фирмой "Оксфорд Эплайд Рисерч Лтд. (Оксфордшир, Великобритания). Источником свободных радикалов 130 могут служить источники других типов, генерирующие свободные радикалы.

Например, может быть использован электронный циклотронно-резонансный источник свободных радикалов (выпускаемый, например, фирмой "Уэйвмат, Инк.", 44780 Хелм Стрит, Плимут, Мичиган). Для получения свободных радикалов может быть использовано СВЧ-устройство для диссоциации, соединенное посредством ЭЛТ с источником газа. Может также быть использована камера для плазменного разряда на постоянном токе. Кроме того, может быть использовано любое подходящее устройство для термодиссоциации или диссоциирующий элемент (выпускаемый, например, фирмой "И-Пи-Ай", 261 Ист Фифт стрит, Сен-Пол, Миннесота 55101).

Слои ZnSe наращивались на арсенидгаллиевые подложки в системе молекулярно-лучевой эпитаксии описанного здесь типа. Наращивание слоев производилось при температуре 275°С при эквивалентном отношении давлений цинка и селена в пучке 1:2 (типичные значения толщины слоев и скорости наращивания составляли 2 мкм и 0,5 мкм/час соответственно). Легирование слоев ZnSe примесями р-типа производилось с помощью источника свободных радикалов, встроенного в систему молекулярно-лучевой эпитаксии, а не с помощью обычного эффузионного источника. Источник свободных радикалов создает поток атомарного азота (вместе с гораздо более мощным потоком недиссоциированного N₂), генерируемого в камере высокочастотного плазменного разряда. Для генерирования атомарного азота из газообразного источника сверхчистого N₂ использовалась частота 13,5 МГц. Уровень потока атомарного азота регулировали путем надлежащей регулировки высокочастотного плазменного разряда.

При использовании атомарного пучка свободных радикалов внедрение азота в ZnSe происходит гораздо интенсивнее, чем при использовании молекулярного азота, что подтверждается сравнением спектров 10К-фотолюминесценции, полученных от слоев ZnSe, выращенных с использованием только потока N₂ и с использованием потока N + N₂. Как показано на фиг. 10(a), спектр 10К-фотолюминесценции, зарегистрированной из слоя ZnSe, выращенного с использованием потока только N₂ (в этом случае равновесное остаточное давление N₂ в эпитаксиальной камере поддерживалось равным $5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст.), имеет вид, идентичный спектру, зарегистрированному из нелегированных гетероэпитаксиальных слоев ZnSe (см. Р. М. Парк, К.М. Руло, М.Б. Трофер, Т.Койяма и Т. Иодо, Дж. Матер Res. 5, 475 (1990)). Доминантные пики в экситонном режиме представляют расщепленные свободно-экситонные (E_x) и донорные гранично-экситонные (I₂) переходы, при этом расщепление обусловлено несовпадением коэффициентов термического расширения ZnSe и GaAs, вызывающим плоское двухкоординатное растяжение слоев ZnSe (см. К. Шахзад, Д. Дж. Олигоу, Д.Э. Кэмэк, Phys. Rev. B 39, 13016 (1989)). Следовательно, учитывая такое низкое остаточное парциальное давление N₂, молекулярный азот является совершенно

неактивным на поверхности ZnSe. Однако картина резко меняется, когда в источнике свободных радикалов создается плазменный разряд, как это можно видеть на 10К-спектре на фиг. 10(b). В этом случае остаточное парциальное давление N₂ в эпитаксиальной камере также поддерживается равным $5 \cdot 10^{-7}$ мм рт.ст., но при этом имел место ВЧ плазменный разряд. Экситонный режим определялся расщепленными акцепторными гранично-экситонными I_1^N переходами, обусловленными включением акцепторной примеси азота (см. П.Дж.Дин, У. Стьютаис, Г.Ф. Ноймарк, Б.Дж. Фицпатрик и Р.Н. Бхаргава, Phys. Rev. В 27, 2419 (1983)). Кроме того, полный спектр фотолюминесценции определяется не экситонными, а донорно-акцепторными (D-A) переходами (Q_0^N характеризует нефононный переход, хотя присутствуют также несколько LO-фононных реплик (Q_0^N). Таким образом, скорость замещающего включения на поверхности роста ZnSe для атомарного азота гораздо больше, чем для молекулярного. Было установлено, что чистая концентрация акцепторов в образце, на котором был получен спектр фотолюминесценции, изображенный на фиг. 10(b), составляла $1 \cdot 10^{17}$ см⁻³.

Чистые концентрации акцепторов N_A-N_D в легированных азотом слоях ZnSe/GaAs определяли путем снятия вольт-емкостных (C-V) характеристик. Поскольку эпитаксиальные слои ZnSe выращивались на полуизолирующем арсениде галлия, регистрировали планарные характеристики между двумя барьерами Шоттки на поверхности ZnSe. Конфигурация поверхностных контактов представляла собой ряд точек Cr/Au диаметром 762 мкм, физически изолированных от большого окружающего электрода Cr/Au. Зазор между внутренними электродами (точками) и внешним электродом составлял 25 мкм; маленький зазор необходим для обеспечения небольшого последовательного сопротивления. Контакты изготавливались путем вакуумно-термического

напыления $75 \frac{\text{Å}}{\text{Å}}$ хрома с последующим напылением $1000 \frac{\text{Å}}{\text{Å}}$ золота и обратной фотолитографии. Во всех этих измерениях внешний электрод поддерживался при нулевом потенциале, а на внутренний барьер Шоттки подавали смещение.

При таком распределении поставщиков тип основных носителей заряда определяется знаком наклона кривой зависимости $1/C^2$ от V; положительный наклон свидетельствует, что данный материал является материалом p-типа. Чистая концентрация акцепторов N_A-N_D пропорциональна наклону кривой зависимости $1/C^2$ от V. На фиг. 11(a) и 11(b) показаны кривые зависимости $1/C^2$ от V и зависимости N_A-N_D от ширины обедненной области соответственно для высоколегированного слоя ZnSe. Как показано на фиг. 11(a) и 11(b), материал является материалом p-типа с чистой концентрацией акцепторов около

$3,4 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Как показано на фиг. 11(b), профиль легирования в области от нулевого смещения (0,068 мкм) до точки пробоя обратного смещения (1,126 мкм) является довольно плоским. Пробой происходит при напряжении 3,8 В, что соответствует напряжению лавинного пробоя в селениде цинка, легированном до указанного уровня, то есть до $3,4 \cdot 10^{17}$ см⁻³ p-типа.

Дополнительным подтверждением дырочного характера ZnSe, легированного азотом, является изготовление синих светоизлучающих диодов на выращенных эпитаксиально p-n гомопереходах ZnSe:N/ZnSe:Cl. Слои ZnSe n-типа в этих p-n переходах выращивались с использованием хлора в качестве легирующего элемента, при этом источником хлора служил эффузионный элемент для ZnCl₂, встроенный в систему для молекулярно-лучевой эпитаксии.

Были проведены испытания ряда образцов ZnSe, выращенных с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии. Получены следующие результаты:

1. Нелегированный ZnSe:

Эквивалентное отношение давлений цинка и селена в пучке: 1:2

Температура наращивания: 275 °C

Результаты: Спектр низкотемпературной люминесценции свидетельствует о том, что образец не был материалом p-типа. Вольт-емкостные измерения показывают, что образец был изолятором.

2. ZnSe, легированный N₂ без подачи ВЧ мощности на источник свободных радикалов:

Эквивалентное отношение давлений цинка и селена в пучке: 1:2

Температура наращивания: 275 °C

ВЧ-мощность: 0 Вт

Остаточное давление $5 \cdot 10^{-7}$ мм рт.ст.

Результаты: Спектр низкотемпературной люминесценции свидетельствует о том, что образец не был материалом p-типа. Вольт-емкостные измерения показывают, что образец был изолятором.

3. ZnSe, легированный N₂ с подачей ВЧ мощности на источник свободных радикалов:

Эквивалентное отношение давлений цинка и селена в пучке: 1:2

Температура наращивания: 275 °C

ВЧ-мощность: 320 Вт

Остаточное давление $5 \cdot 10^{-7}$ мм рт.ст.

Результаты: Спектр низкотемпературной люминесценции, вольт-амперные и вольт-емкостные характеристики свидетельствуют, что образец имеет проводимость p-типа. N_D/N_A ≤ 0,8 (высокая эффективность легирования), а N_D-N_A = $3,4 \cdot 10^{17}$ см⁻³.

4. ZnSe, легированный O₂ с подачей ВЧ мощности на источник свободных радикалов:

Эквивалентное отношение цинка и селена в пучке: 1:2

Температура выращивания: 275 °C

ВЧ-мощность: 320 Вт

Остаточное давление $5 \cdot 10^{-7}$ мм рт.ст.

Результаты: Спектр низкотемпературной люминесценции, вольт-амперные и вольт-емкостные характеристики свидетельствуют о том, что образец имеет проводимость p-типа, а N_D-N_A = $3,0 \cdot 10^{16}$ см⁻³.

На фиг. 12(a) изображен светоизлучающий диод 134. Светоизлучающий диод 134

включает подложку 136 из GaAs p-типа. Подложка 136 из GaAs p-типа служит основой для молекулярно-лучевого эпитаксиального наращивания. На подложку 136 из GaAs p-типа осаждали слой 138 легированного азотом ZnSe p-типа. Слой 138 ZnSe p-типа осаждали в соответствии с настоящим изобретением, используя источник свободных радикалов азота. На слой 138 ZnSe p-типа осаждали слой 140 легированного хлором ZnSe n-типа. На слой 140 ZnSe n-типа осаждали верхний слой 142 n+ZnSe. Осаждение слоев 138, 140 и 142 осуществляли путем молекулярно-лучевого эпитаксиального наращивания. Омические контакты 144 и 146 образуют электрические контакты к верхнему слою 142 n+ZnSe и к подложке 136 из GaAs p-типа соответственно. В одном из вариантов реализации слой 138 ZnSe p-типа имеет толщину 2 мкм и чистую концентрацию акцепторов $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Слой 140 ZnSe n-типа имеет толщину 0,5 мкм и чистую концентрацию доноров $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Слой 142 ZnSe n⁺-типа имеет толщину 500 нм и чистую концентрацию доноров $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

На фиг. 12(a) показан слой ZnSe p-типа, выращенный первым на подложке из GaAs p⁺-типа. Такая структура "со скрытым слоем p-типа" позволяет избежать серьезных проблем, связанных с формированием омического контакта к ZnSe p-типа (см. М.Э. Хаасе, Х. Чанг, Дж.М. Депоидт и Дж.И. Потс, J. Appl. Phys., 67, 448 (1990)). Однако недостатком такой конструкции прибора является то, что на границе раздела p⁺-GaAs/p-ZnSe существует высокий дырочный барьер (см. Л. Кассел, Х. Абад, Дж.У. Гарлэнд, П.М. Ракка, Дж.И. Потс, М.Э. Хаасе и Х. Чанг, Appl. Phys. Lett., 56 42 (1990)). В приборе данного типа инжекция дырок через границу раздела p⁺-GaAs/p-ZnSe реализуется только в случае лавинного пробоя. Следовательно, для наблюдения электролюминесценции, связанной с p-n гомопереходом в ZnSe, требуются большие напряжения включения.

При изготовлении светоизлучающего диода использовали обычную технологию фотолитографии с изоляцией приборов за счет выполнения мокрого химического травления с целью формирования меза-структур диаметром 400 мкм. Металлизация верхнего электрода имела кольцевую форму и была изготовлена путем вакуумно-термического напыления и обратной фотолитографии. Для получения контактов к приборам, необходимых для снятия характеристик электролюминесценции, использовали ультразвуковую сварку золотых выводов с шариком.

На фиг. 12(б) показан типичный спектр электролюминесценции светоизлучающего диода 134, изображенного на фиг. 12(a), зарегистрированный при температуре 77К. Для спектра, изображенного на фиг. 12(a), рабочее напряжение и ток прибора составляли 13,5 В и 40 мА соответственно. Как показано на фиг. 12(б), видимая электролюминесценция определяется синим излучением, при этом спектр содержит ряд отдельных линий для длин волн 447,7, 459,6 и 464,7 нм. Два пика с наибольшей энергией в

данном спектре точно соответствуют по энергии пикам электролюминесценции, наблюдаемой при 77К для светоизлучающих диодов, изготовленных с использованием технологии ионной имплантации азота и отжига, описанной Акимото и др. (см. К. Акимото, Т. Миядзима и Й. Мори, Jpn. J. Appl. Phys., 28, L528 (1989)). У этих приборов регистрировалось также инфракрасное излучение на длине волны 844 нм (одновременно с синим излучением), что по-видимому является следствием инжекции электронов в арсенид галлия p⁺-типа в условиях лавинного пробоя на гетеропереходе (на фиг.12 (б) не показано).

На фиг. 13 показан спектр электролюминесценции (только в видимой области) для прибора со структурой, изображенной на фиг. 12(a), зарегистрированной при комнатной температуре. Как можно видеть, наблюдается доминантное излучение в синей области видимого спектра с пиком интенсивности на длине волны 465 нм. Для конкретного спектра, показанного на фиг. 13, приложенное напряжение и протекающий ток составляли 22 В и 20 мА соответственно.

На фиг. 14 изображен светоизлучающий диод 148. Светоизлучающий диод 148 представляет собой прибор со структурой "p на n", который работает так же, как светоизлучающий диод 134 на фиг. 12(a). Светоизлучающий диод 148 включает подложку 150 из GaAs n⁺-типа, слой 152 ZnSe n-типа и слой 154 ZnSe p-типа. Контакты 156 и 158 образуют электрические контакты к слою 154 ZnSe p-типа и к подложке 150 из GaAs n⁺-типа. Слой 154 ZnSe p-типа осаждали с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии и описанного выше источника свободных радикалов элементов из группы VA. В одном из вариантов реализации диода 148, изображенного на фиг. 14, слой 152 ZnSe n-типа имеет чистую концентрацию доноров около $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и толщину примерно 2,0 мкм, а слой 154 ZnSe p-типа имеет чистую концентрацию акцепторов около $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и толщину 0,5 мкм.

Используя вышеописанные способ и устройство, можно также изготовить из материала IIB-VIA групп полупроводниковую пленку n-типа. Полученная полупроводниковая пленка IIB-VIA n-типа может быть использована в таких приборах с p-n переходами, как светоизлучающие диоды или детекторы света, а также лазерные диоды и транзисторы. Для обеспечения легирования полупроводников IIB-VIA в ходе молекулярно-лучевого эпитаксиального наращивания в камеру для молекулярно-лучевого эпитаксиального наращивания вводится источник свободных радикалов. Данный источник свободных радикалов может быть источником азота, фосфора, мышьяка или сурьмы. Может быть также использован кислород. Данный способ и устройство могут быть использованы для N-легирования и O-легирования ZnSe. В число тройных полупроводников типа IIB-VIA входят $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$, $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$, $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$ и $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$.

Вернемся к фиг. 1 и настоящему изобретению; нижняя оболочка 20 из ZnSSe имеет легирование n-типа с использованием

источника для $ZnCl_2$. Другие аспекты способов, использованных для наращивания оболочек 20 и 22, описаны в статье Мацумуры и др. "Оптимальный состав МЛЭ-слоев $ZnS_xSe_{1-x}/ZnSe$ для высококачественного гетероэпитаксиального наращивания", J. Cryst. Growth, т. 99, стр. 446 (1990).

Низкоомный омический контактный слой 26 $ZnSe$ р-типа был получен путем наращивания контактного слоя в эпитаксиальной камере 54 при низкой температуре с использованием источника диссоциированного селена 72 (то есть зоны диссоциации 82 и испарителя 84) с одновременным легированием полупроводникового материала контактного слоя р-типа в соответствии с описанным выше способом. Технология низкотемпературного наращивания, использованная для изготовления контактного слоя 26 экспериментального лазерного диода 10, обобщенно описана в статье Чанга и др. "Низкотемпературное наращивание $ZnSe$ путем молекулярно-лучевой эпитаксии с использованием диссоциированного селена", Appl. Phys. Lett. (февраль 1990). Полупроводниковое тело со слоями 28, 24, 20, 14, 18, 16 и 22 на подложке 12 нагревали до температуры ниже $250^\circ C$, но достаточно высокой для стимулирования кристаллического роста $ZnSe$, легированного азотом в качестве легирующей примеси р-типа до чистой концентрации акцепторов не менее $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. В омическом контактном слое 26 экспериментальных лазерных диодов 10 в случае наращивания при температуре подложки около $150^\circ C$ достигалась чистая концентрация акцепторов $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Однако предполагается, что омические контактные слои 26 с приемлемыми характеристиками могут быть получены даже при температурах роста порядка $130^\circ C$. Прочие рабочие режимы в эпитаксиальной камере 54 при изготовлении омического контактного слоя 26 экспериментальных лазерных диодов 10 были следующими:

Эквивалентное давление цинка в пучке: - $1,0 \cdot 10^{-7}$ мм рт.ст.*

Температура зоны диссоциации селена: - $600^\circ C$ *

Температура объемного испарителя селена: - $250^\circ C$ *

Скорость наращивания: - 0,3-0,6 мкм/час

Перестройка поверхности: - Стабилизация цинком

Давление азота в камере: - $>3,5 \cdot 10^{-7}$ мм рт.ст.*

ВЧ мощность: - 150-250 Вт*

Параметры, зависящие от конкретной конфигурации МЛЭ-системы

Фиг. 3 представляет вольт-амперную характеристику образца с двумя компланарными золотыми электродами на контактном слое $ZnSe$ р-типа, изготовленными для проведения испытаний так, как это описано выше. На омический характер данного контакта указывает линейный вид кривой в диапазоне напряжений от -6 до +6 В.

Механизмы, считающиеся ответственными за возможность получения омического характера контактного слоя 26, могут быть описаны со ссылкой на фиг.4, представляющую схему энергетических зон границы раздела контактных слоев $Au - ZnSe$

р-типа. В дополнение к ожидаемым неглубоким примесным уровням 100, используемым в обычных омических контактах, в данном контактном слое образовались дополнительные электронные энергетические состояния 102. Эти дополнительные энергетические состояния 102 являются довольно глубокими (внутри запрещенной зоны) относительно максимума валентной зоны по сравнению с примесным уровнем 100. Энергетические состояния 102 в действительности являются промежуточными энергетическими состояниями с энергией меньше уровня Ферми для Au , но больше неглубокого примесного уровня 100. Поскольку вероятность туннелирования носителей заряда между двумя указанными энергетическими состояниями увеличивается экспоненциально с уменьшением расстояния между ними, дополнительные энергетические состояния 102 значительно увеличивают вероятность туннелирования за счет временного присутствия на них носителей заряда и облегчения многоступенчатого, или каскадного, туннелирования. На фиг.4 показано оптимальное состояние, где E_F есть энергия Ферми, а E_A есть энергия акцепторов. На фиг. 4 приведено также схематическое изображение электрона, осуществляющего многоступенчатый туннельный переход между слоями $ZnSe$ и Au через дополнительные энергетические состояния 102. Возможно даже получить еще лучшие контакты с электронными состояниями на нескольких энергетических уровнях с тем, чтобы туннелирование через барьер могло происходить с уровня на уровень.

Предполагается, что введение дополнительных энергетических состояний 102 может быть осуществлено несколькими способами. Для введения примесей, создающих глубокие уровни, могут быть использованы легирование в процессе наращивания, диффузия, ионное внедрение или другие известные методы. Одним из важных типов глубоких примесных уровней является изоэлектронная ловушка. Например, полагают, что теллур образует в $ZnSe$ дырочную ловушку. Дополнительные энергетические состояния 102 могут также быть получены путем введения в контактный слой 26 собственных кристаллических дефектов, таких как, но не исключительно, дислокации, вакансии, дефекты внедрения или комплексы, это может быть реализовано в процессе осаждения контактного слоя путем выбора молекулярных соединений, используемых для эпитаксии, и/или с помощью других соответствующих режимов наращивания. Собственные дефекты могут также генерироваться путем последующей обработки, например, путем облучения пучком электронов, ионными пучками, пучками радикалов или электромагнитным излучением. Однако эти методы не должны приводить к недопустимому снижению электропроводности $ZnSe$ или другого полупроводникового материала, используемого для контактного слоя.

Таким образом, представляется, что контактный слой 26 р-типа обладает рядом полезных свойств. Чистая плотность акцепторов $N_A - N_D$ является большой, предпочтительно не менее $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Это обеспечивает снижение ширины барьера,

через который должны туннелировать носители заряда. Концентрация легирующей примеси р-типа (в лазерном диоде 10 - азота) также должна быть большой, предпочтительно не менее $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. В дополнение к образованию неглубоких акцепторных уровней, примесь азота по-видимому также участвует в формировании глубоких энергетических состояний. Требуемое минимальное количество азота должно обеспечивать надлежащую концентрацию уровней обоих типов. Режимы наращивания должны также обеспечивать образование дефектов с описанными выше энергетическими уровнями. Было показано, что описанная выше технология низкотемпературного наращивания позволяет получить эти важные свойства (было достигнуто контактное сопротивление менее $0,4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$).

На фиг.8 показан спектр низкотемпературной фотолюминесценции из хорошего омического контактного слоя, например слоя 26. Наблюдались следующие характеристики: 1) очень слабая фотолюминесценция от ближнего края зоны; 2) наличие зоны дефектов с энергией $2,3 \text{ эВ}$ ($18 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$); 3) присутствие зоны (предположительно связанной с рекомбинацией донорно-акцепторных пар) с энергией около $2,5 \text{ эВ}$ ($20 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$). Ожидалось, что фотолюминесценция от края зоны должна быть слабой для материалов, имеющих значительные концентрации глубоких уровней, так как глубокие уровни создают большие длины волн и неизлучающие каналы, которые конкурируют с процессами в близко расположенных зонах. Полоса излучения с энергией около $2,3 \text{ эВ}$ связана с переходом из зоны проводимости на глубокий (акцепторный) уровень с энергией примерно на $0,5 \text{ эВ}$ выше максимума валентной зоны. Это близко к энергетическому состоянию, считающемуся наиболее эффективным для каскадного туннелирования. Полоса излучения с энергией $2,5 \text{ эВ}$ считается связанной с переходами с донорных состояний на акцепторные. Предпочтительным было бы отсутствие или минимальное число донорных состояний, что исключило бы такие переходы или сдвинуло их к несколько большим энергиям.

В целом, и исключая описанные ниже отличия, для завершения изготовления экспериментального лазерного диода 10 используются обычные технологические процессы (то есть процессы, используемые для полупроводниковых приборов из кремния и материалов III-V групп). После осаждения контактного слоя 26 пока еще незаконченный лазерный диод 10 извлекали из эпитаксиальной камеры 54. Электрод 30 выполнен из золота, напыленного в вакууме на контактный слой 26, для получения конфигурации в виде полоски (шириной как правило 20 мкм) использовали обычную обратную фотолитографию. После этого на электрод 30 и открытую поверхность контактного слоя 26 наносили изоляционный слой 34. В качестве изоляционного слоя, который может наноситься при низких температурах, предпочтительным является полиимидный фоторезист. Для изготовления лазерного диода 10 использовался

"Пробимид-408" компании "Ciba-Geigy". Полоску (шириной около 20 мкм) полиимидного слоя 34 непосредственно над электродом 30 удаляли путем экспонирования ультрафиолетом через фотошаблон и проявления с использованием 5 рекомендованных изготовителем режимов обработки, за исключением задубливания после проявления. Для задубливания проявленного полиимида прибор 10 экспонировали через фотошаблон ультрафиолетом с интенсивностью 1 Дж/см^2 и отжигали при 125°C на горячей плите на воздухе в течение 3 минут. Затем на открытую поверхность золотого электрода 30 и на слой полиимида 34 напыляли слой 31 Ti-Au для облегчения приварки выводов. Электродом 32 на подложке 12 служил также индий, использующийся для крепления подложки при эпитаксии. Для образования 20 факетных зеркал подложку разламывали по кромкам прибора вдоль плоскостей (110). Длина резонатора в экспериментальных приборах 10 составляла около 1000 мкм . После этого лазерные диоды 10 с помощью серебросодержащего эпоксидного клея прикреплялись р-стороной вверх к керамическим кристаллодержателям.

Рабочие характеристики этих лазерных приборов можно улучшить за счет еще более жесткого поперечного ограничения оптической моды. Эта цель может быть достигнута путем формирования лазера с рефракционным волноводом 10', например изображенного на фиг. 7. Лазер с рефракционным волноводом 10' идентичен лазеру 10 и может быть изготовлен из тех же самых слоев полупроводниковых материалов типа II-VI. Участки лазера 10', которые соответствуют участкам лазера 10, имеют идентичные обозначения, но со штрихом (то есть "X"). В показанном варианте реализации лазер 10' имеет волновод (или выступ 35) в оболочке 22' и контактном слое 26'. Выступ 35 шириной около 5 мкм может быть сформирован путем ионно-лучевого травления пучком ионов ксенона или аргона или путем мокрого химического травления. В качестве маски в этом процессе может быть использован обычный фоторезист. Для создания поперечного волновода могут быть использованы также другие известные и обычные способы. В число таких способов входит применение подложек с вытравленными канавками (лазеры с каналированием в подложке) или вытравливание пояски и последующее наращивание верхней оболочки (лазеры "со скрытой гетероструктурой"). Путем нанесения диэлектрических покрытий на грани для регулирования отражательной способности можно добиться улучшения порогового тока или дифференциального квантового выхода.

Первоначальные испытания экспериментальных лазерных диодов 10 проводили при 77K путем подачи на приборы импульсного напряжения, при этом типичная ширина импульсов составляла 500 нс , а период импульсов 500 мкс . Измерение тока производили с помощью схемы усреднителя с узкополосным фильтром, а для улавливания и контроля интенсивности света, входящего из одной торцевой грани прибора, использовали большой кремниевый фотодетектор. Экспериментальная кривая

светового выхода с функции тока (то есть кривая L-I) для одного из приборов изображена на фиг. 5. Плотность порогового тока равна 320 A/cm^2 . Наблюдаемые значения дифференциального квантового выхода превышали 20% на грань, когда импульсная выходная мощность превышала 100 мВт на грань. Когерентное излучение имеет сильную ТЕ-поляризацию и ясно видимую "пятнистую структуру". Выходящий лазерный луч имел эллиптическое распределение в дальней зоне с расходимостью луча примерно $40^\circ \cdot 4^\circ$ для центрального лепестка. Были заметны боковые лепестки, что указывает на наличие поперечных мод более высоких порядков.

Наблюдаемые L-I характеристики, типа изображенной на фиг. 5, указывают на некоторую зависимость от длины импульсов. При больших плотностях тока коэффициент усиления в экспериментальных приборах с одиночной квантовой ямой проявил тенденцию к насыщению. В то же время коэффициент преломления понижался из-за инъекции избыточных носителей заряда, в результате чего область под полоской электрода 30 приобретала антиволновые свойства. При этих плотностях тока становились существенными тепловые эффекты, так как температурные градиенты и зависимость температуры от коэффициента преломления создают боковое оптическое ограничение. Ожидается, что эти характеристики будут смягчены в вариантах приборов рефракционным волноводом, таких как лазерный диод 10'.

Фиг. 6 представляет кривую оптическую спектра, характерного для экспериментального лазерного диода 10 при температуре 77K. Оптические спектры, показанные на фиг. 6, были получены с помощью двойного монохроматора SREX 1403. При токах ниже порогового значения возникает спонтанное излучение с длиной волны 490 нм, имеющее FWHM около 3 нм. Выше порогового тока прибор длиной 1060 мкм работает на множестве продольных мод с центром на 489,6 нм, разделенных интервалами шириной 0,03 нм.

Кратковременно лазерное излучение в экспериментальных лазерных диодах 10 наблюдалось при высоких температурах вплоть до 200K. При комнатной температуре прибор излучал на длине волны 502 нм, но не когерентно.

Рабочее напряжение экспериментальных лазерных диодов 10 при пороговом токе составляет приблизительно 15 В. Это говорит о том, что еще существует резерв для усовершенствования омического контакта между электродом 30 и контактными слоями 26 и/или для улучшения проводимости слоев р-типа 16, 22 и 26. Следует ожидать, что уменьшение последовательного сопротивления и улучшения теплоотвода от прибора (т. е. путем напайки прибора стороной р-типа вниз) должны способствовать работе прибора в незатухающем режиме при повышенных температурах.

Предполагается, что новые идеи, раскрытые в настоящем описании и использованные для изготовления экспериментальных лазерных диодов 10, пригодны и для изготовления лазерных

диодов из самых разнообразных других полупроводниковых сплавов типа II-VI, особенно из других сплавов ZnSe.

Формула изобретения:

5 1. Полупроводниковый лазерный диод из соединений II - VI групп, включающий множество слоев полупроводника II - VI групп, образующих р - n-переход, активный слой полупроводника II - VI групп внутри р - n-перехода, полупроводниковую подложку 10 для закрепления слоев полупроводника II - VI групп и первый и второй электроды на противоположных сторонах слоев полупроводника II - VI групп для подключения электрической энергии к лазерному диоду, отличающийся тем, что он содержит по 15 меньшей мере первый световодный слой среди слоев полупроводника, образующих р - n-переход.

2. Лазерный диод по п.1, отличающийся тем, что он включает первую оболочку из полупроводника II - VI групп первого типа проводимости между подложкой и первым световодным слоем и вторую оболочку из полупроводника II - VI групп второго типа проводимости, расположенную со стороны 20 второго электрода.

3. Лазерный диод по п.1, отличающийся тем, что множество слоев полупроводника II - VI групп включает первый световодный слой полупроводника II - VI групп первого типа проводимости, расположенный над подложкой, и второй световодный слой полупроводника II - VI групп второго типа проводимости, расположенный над первым световодным слоем, причем первый и второй световодные слои образуют р - n-переход. 25

4. Лазерный диод по п.3, отличающийся тем, что он дополнительно включает первую оболочку из полупроводника II - VI групп первого типа проводимости, расположенную между подложкой и первым световодным слоем, и вторую оболочку из полупроводника II - VI групп второго типа проводимости, расположенную с противоположенной по отношению к первому световодному слою 30 стороны второго световодного слоя.

5. Лазерный диод по любому из пп.1 - 4, отличающийся тем, что она дополнительно включает волноводный выступ по меньшей мере в одном из слоев из полупроводника II - VI групп. 35

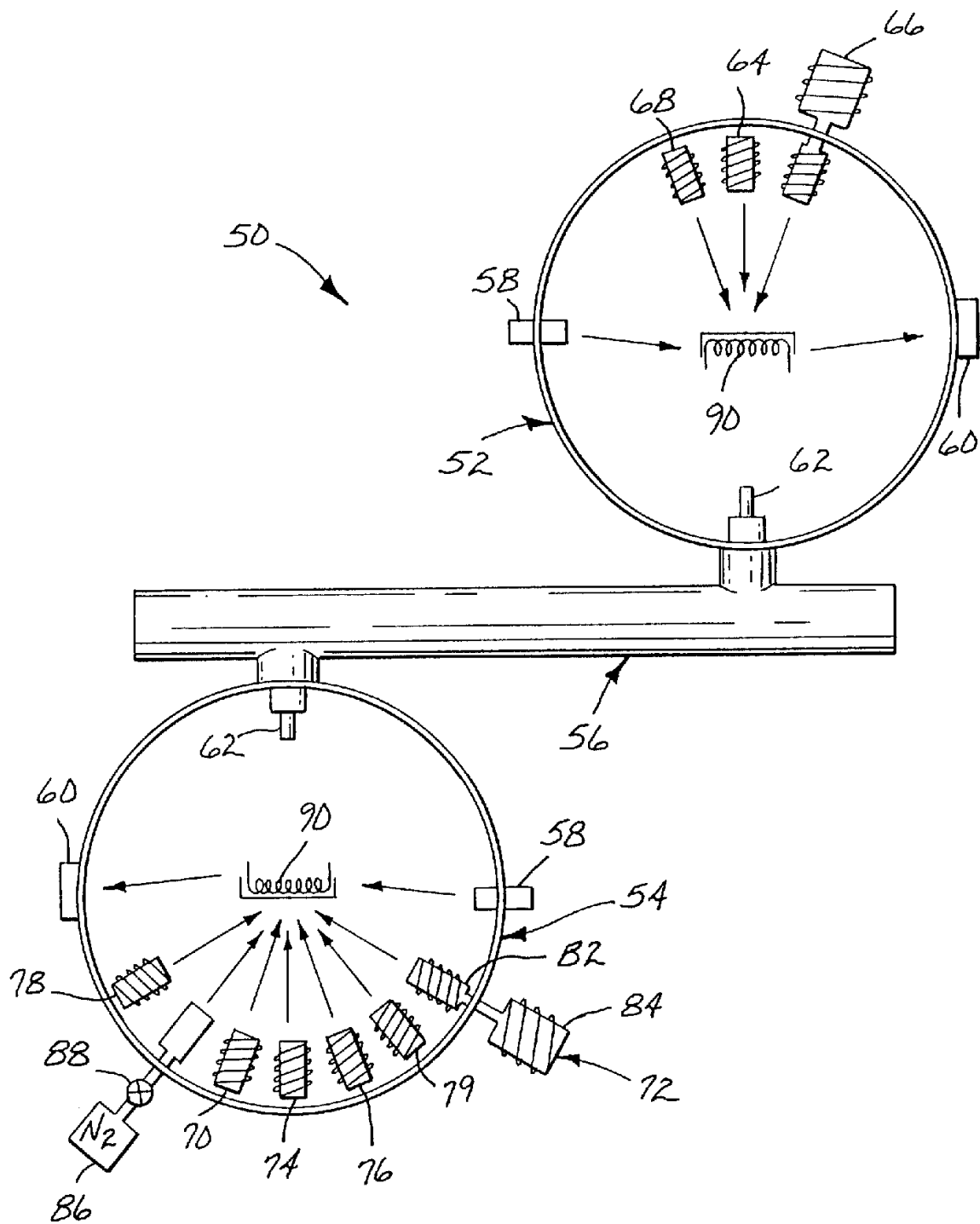
6. Лазерный диод по любому из пп.1 - 5, отличающийся тем, что активный слой включает активный слой с квантовой ямой. 40

7. Лазерный диод по любому из пп.1 - 6, отличающийся тем, что активный слой включает составной активный слой с квантовой ямой. 45

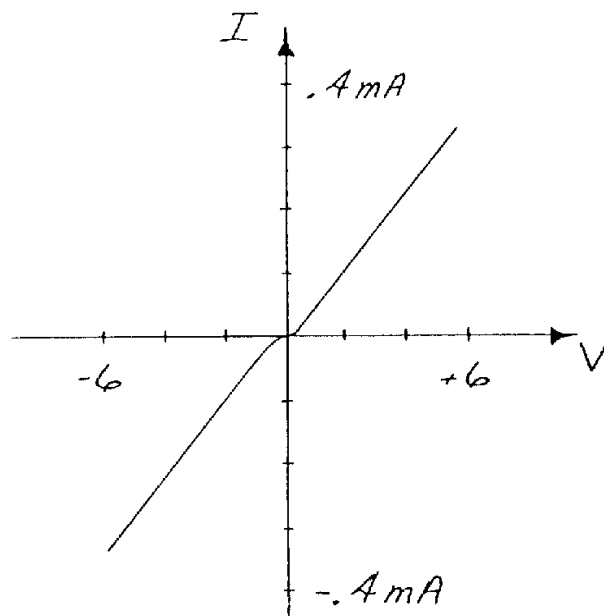
8. Лазерный диод по любому из пп.1 - 7, отличающийся тем, что активный слой включает цинк и селен. 50

9. Лазерный диод по любому из пп.1 - 8, отличающийся тем, что активный слой дополнительно включает кадмий. 55

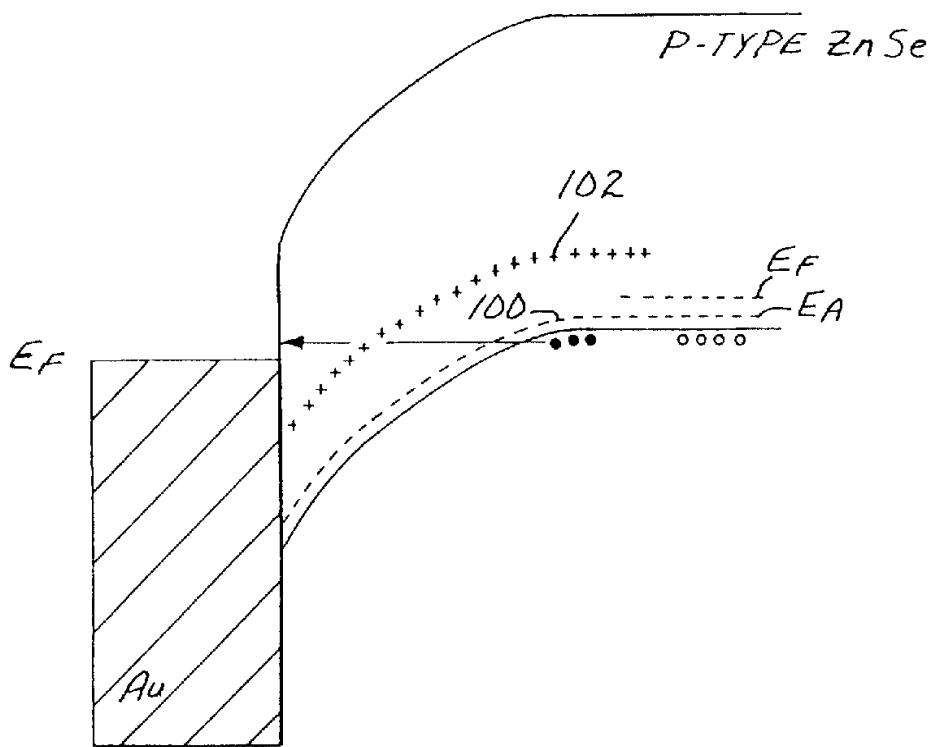
10. Лазерный диод по любому из пп.1 - 9, отличающийся тем, что он включает по меньшей мере один слой р-типа из полупроводника II - VI групп, легированный присадками р-типа из источника свободных радикалов до чистой концентрации акцепторов по меньшей мере $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. 60



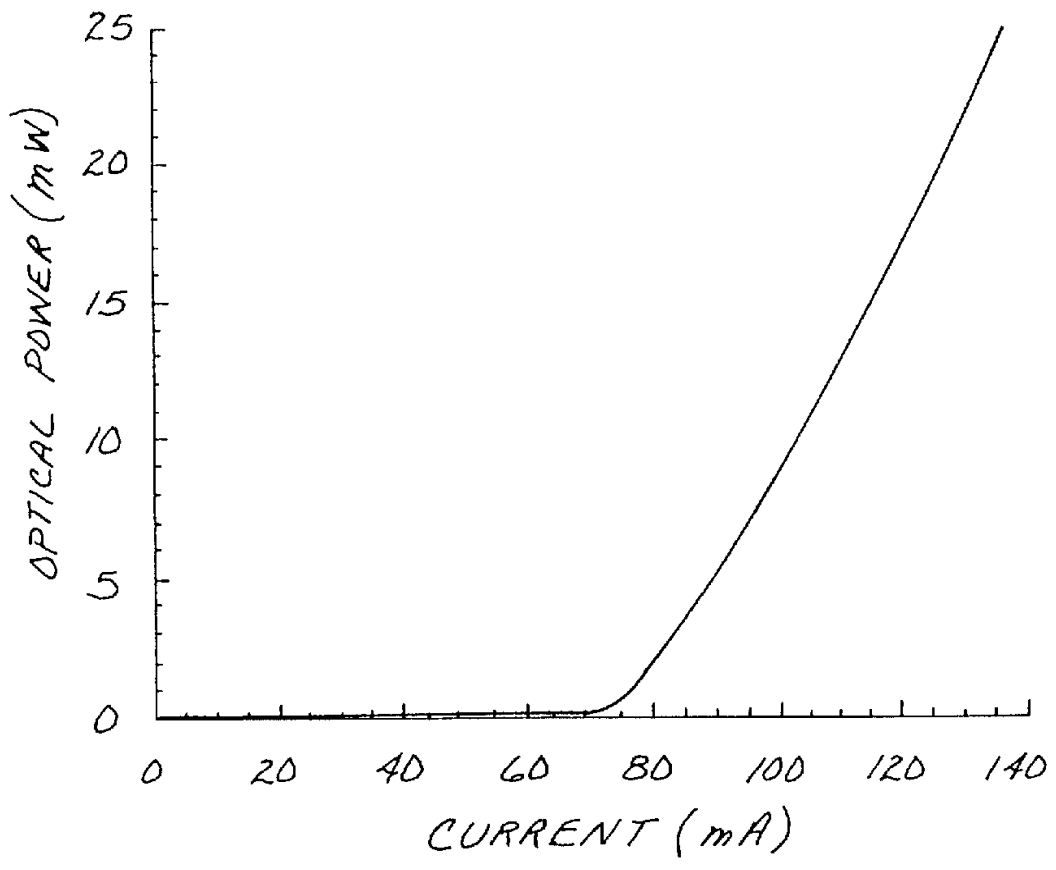
ФИГ.2



ФИГ.3



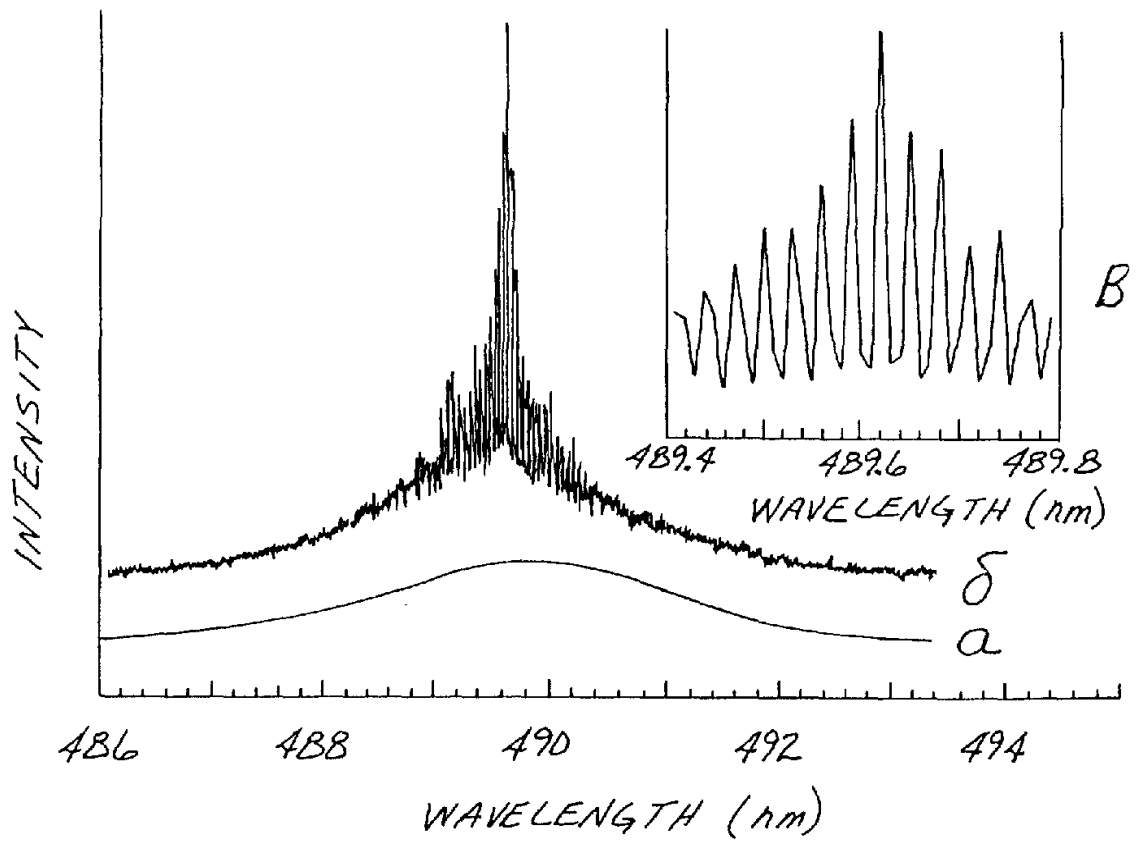
ФИГ.4



Фиг.5

RU 2127478 C1

RU 2127478 C1

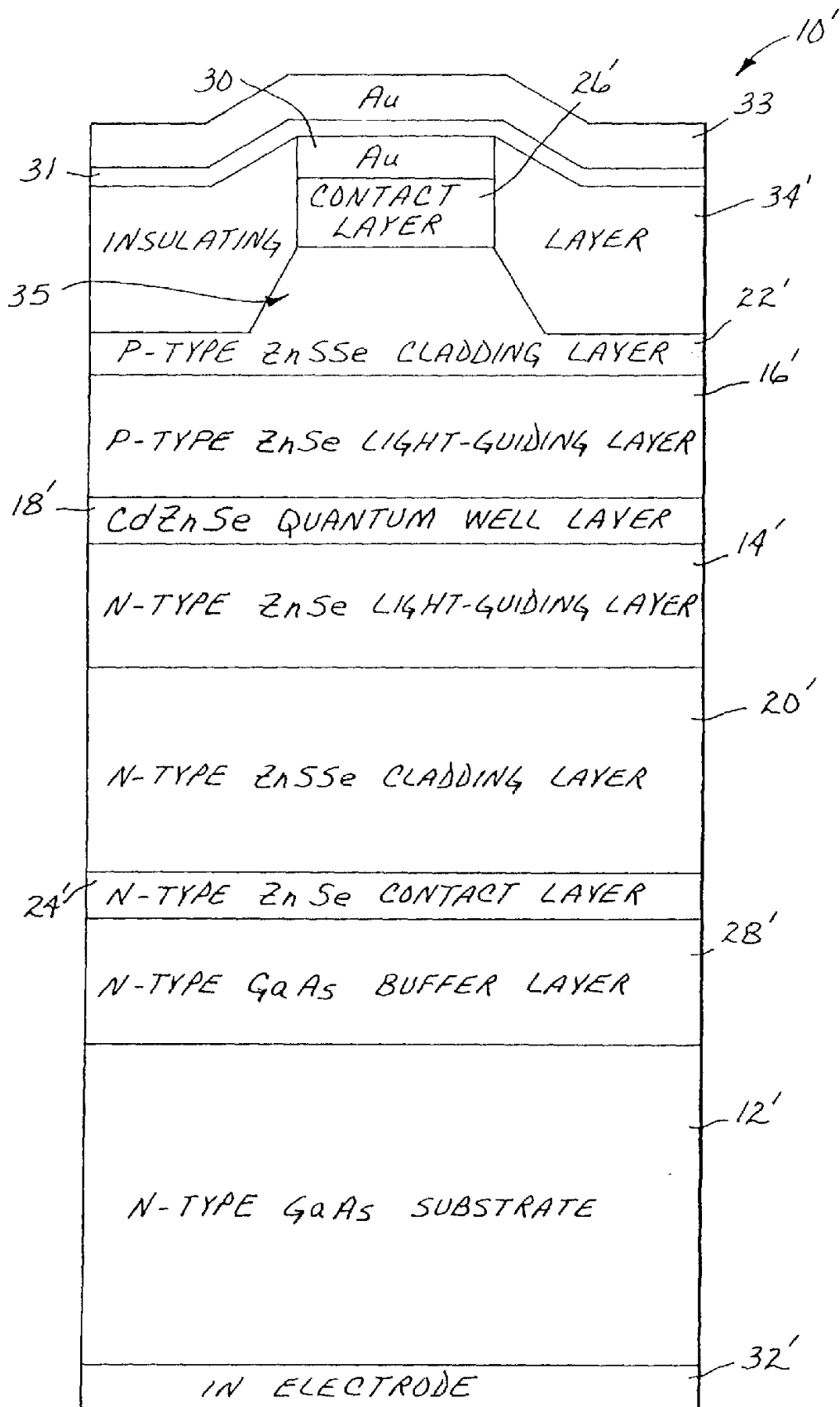


Фиг.6 а-в

RU 2127478 C1

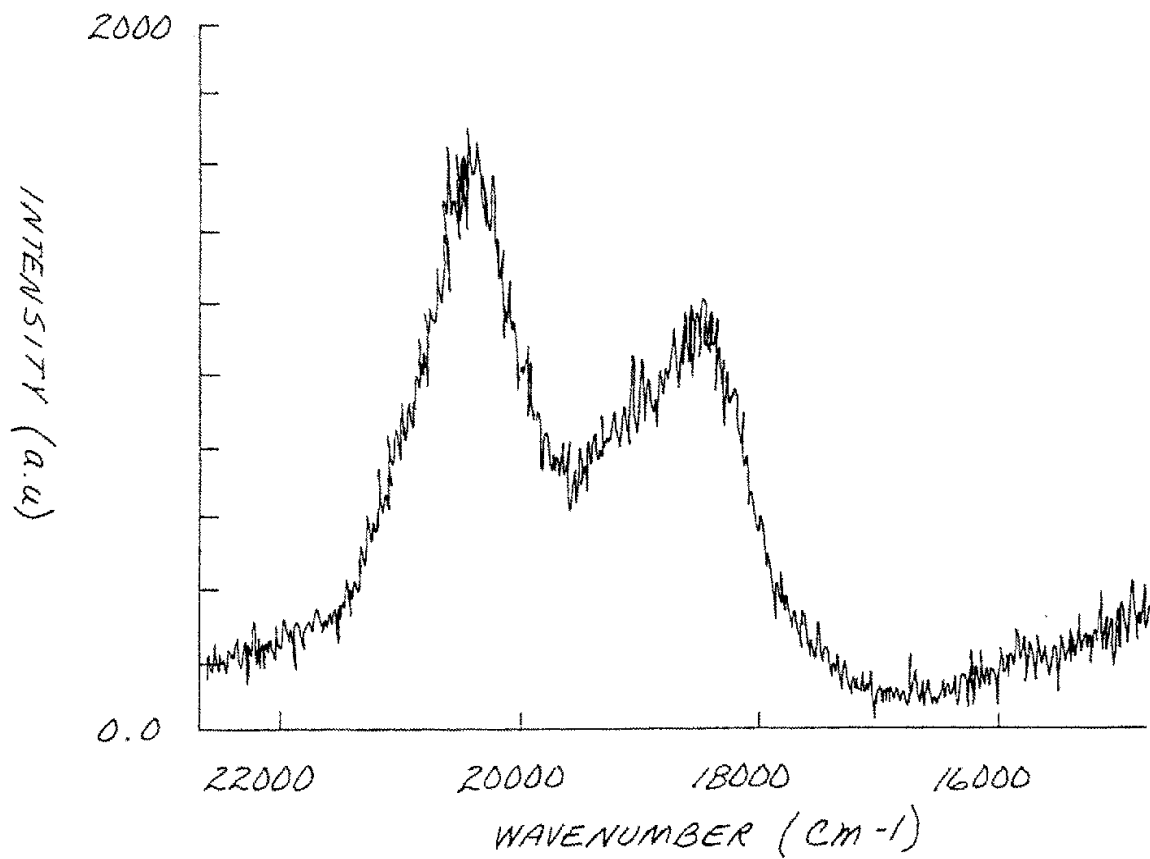
RU 2127478 C1

RU 2127478 C1



Фиг.7

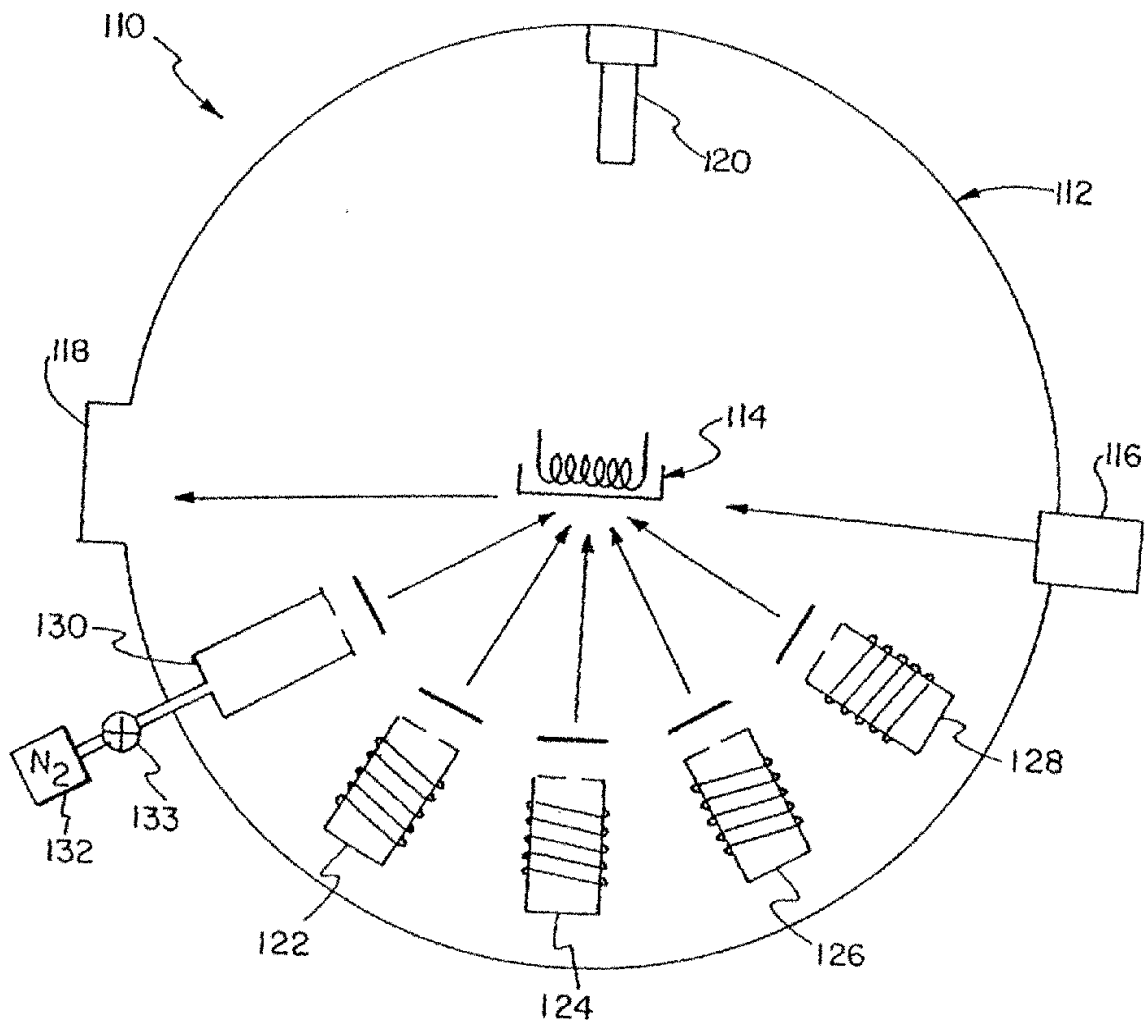
RU 2127478 C1



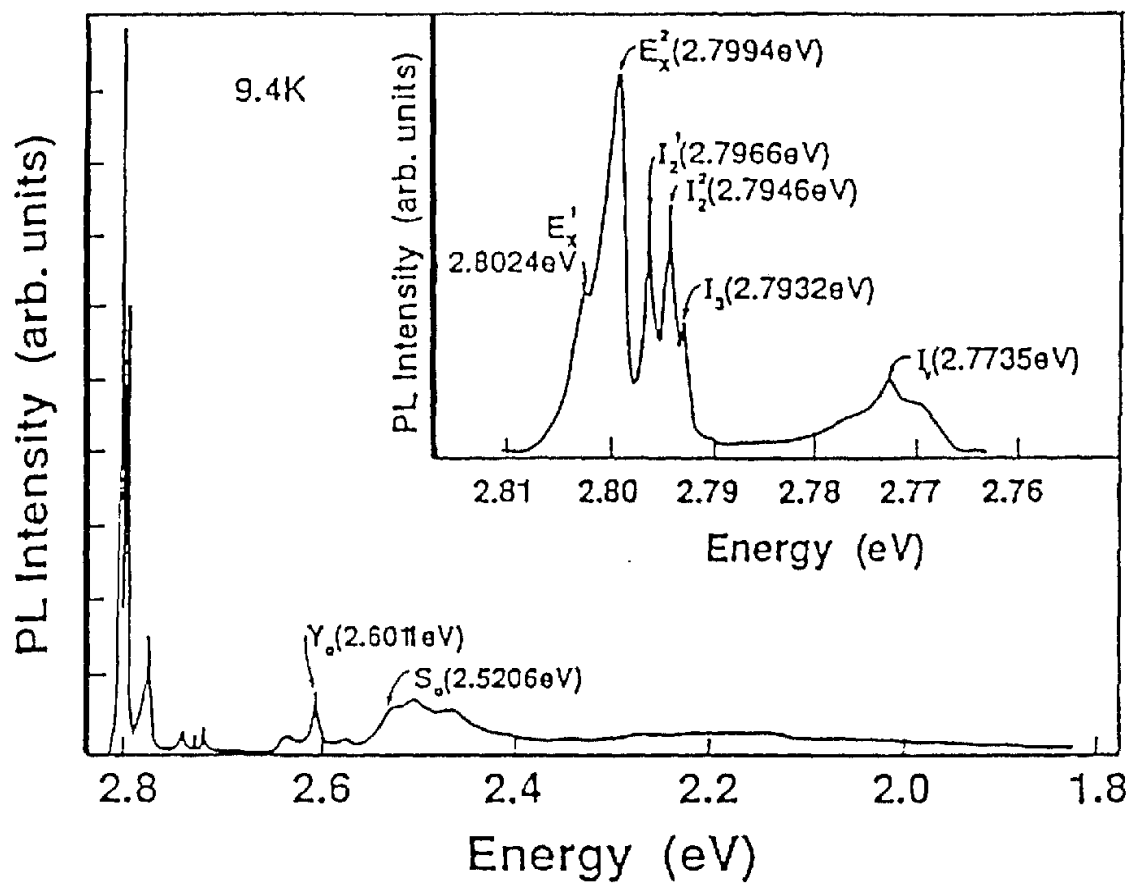
Фиг.8

RU 2127478 C1

RU 2127478 C1



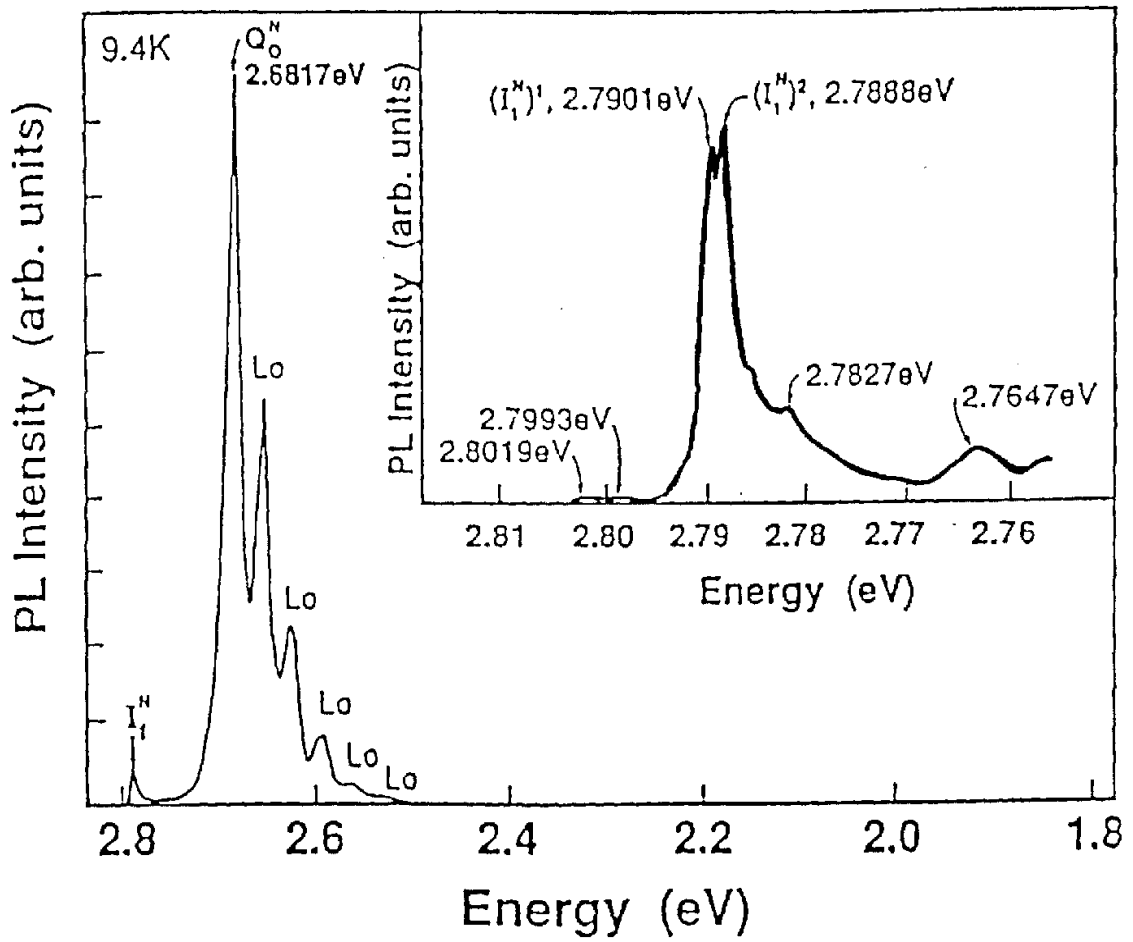
ФИГ.9



Фиг.10А

RU 2127478 C1

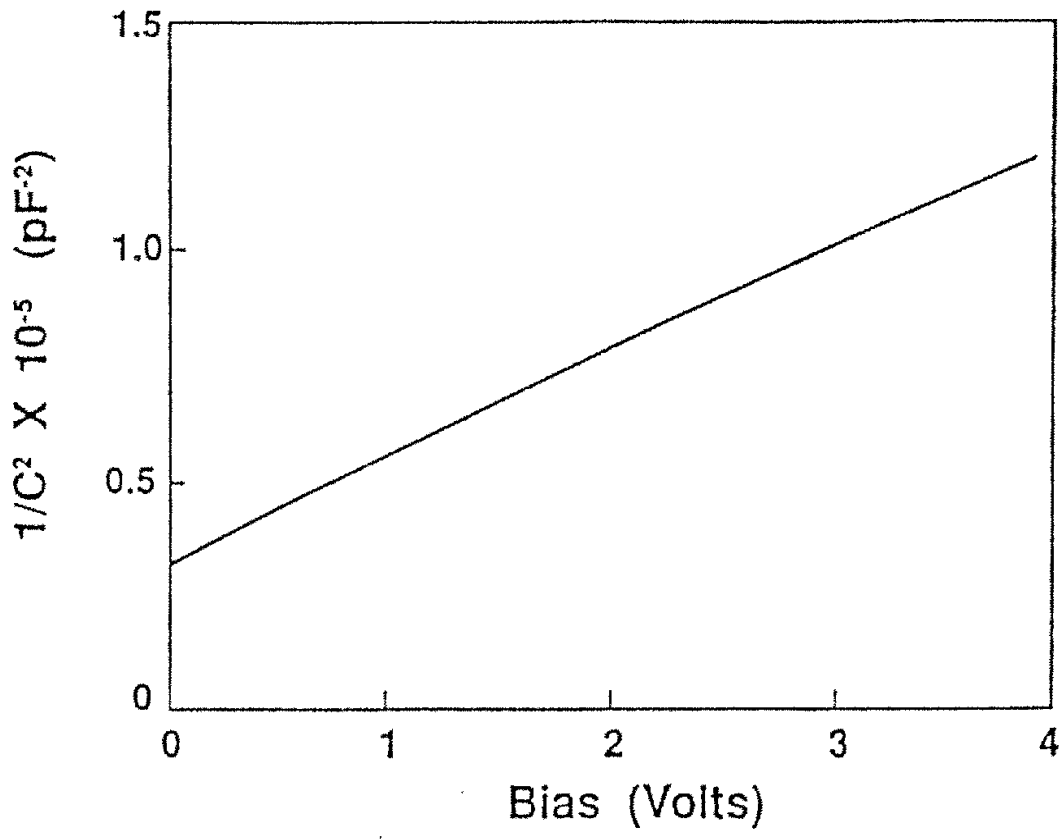
RU 2127478 C1



Фиг.10В

RU 2127478 C1

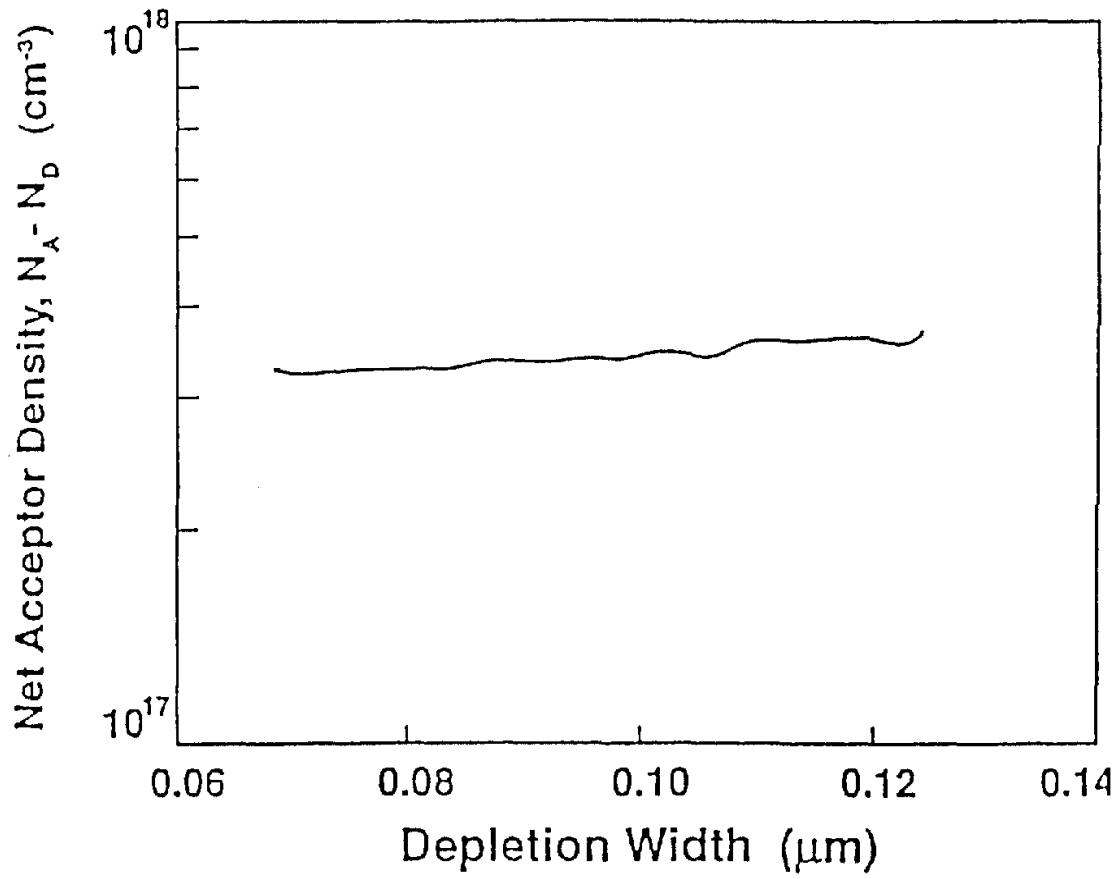
RU 2127478 C1



Фиг.11А

RU 2127478 C1

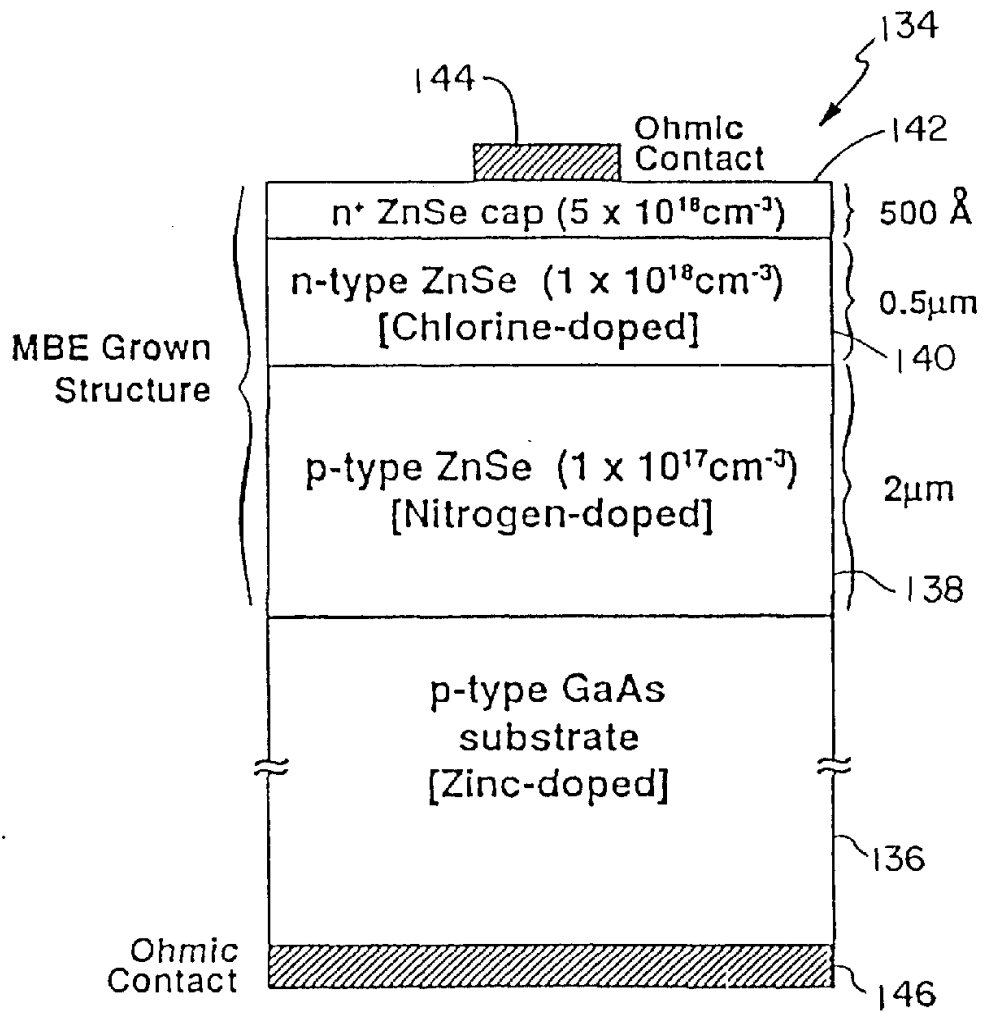
RU 2127478 C1



Фиг.11В

RU 2127478 C1

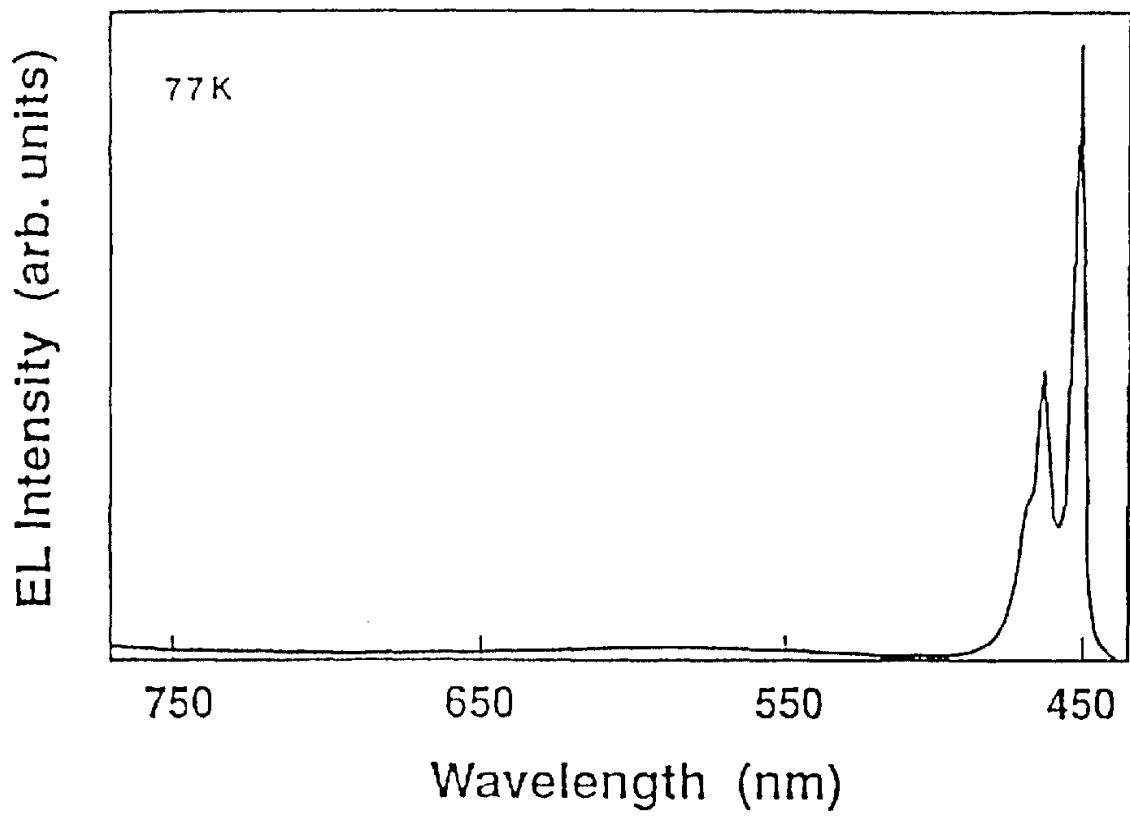
RU 2127478 C1



Фиг.12А

RU 2127478 C1

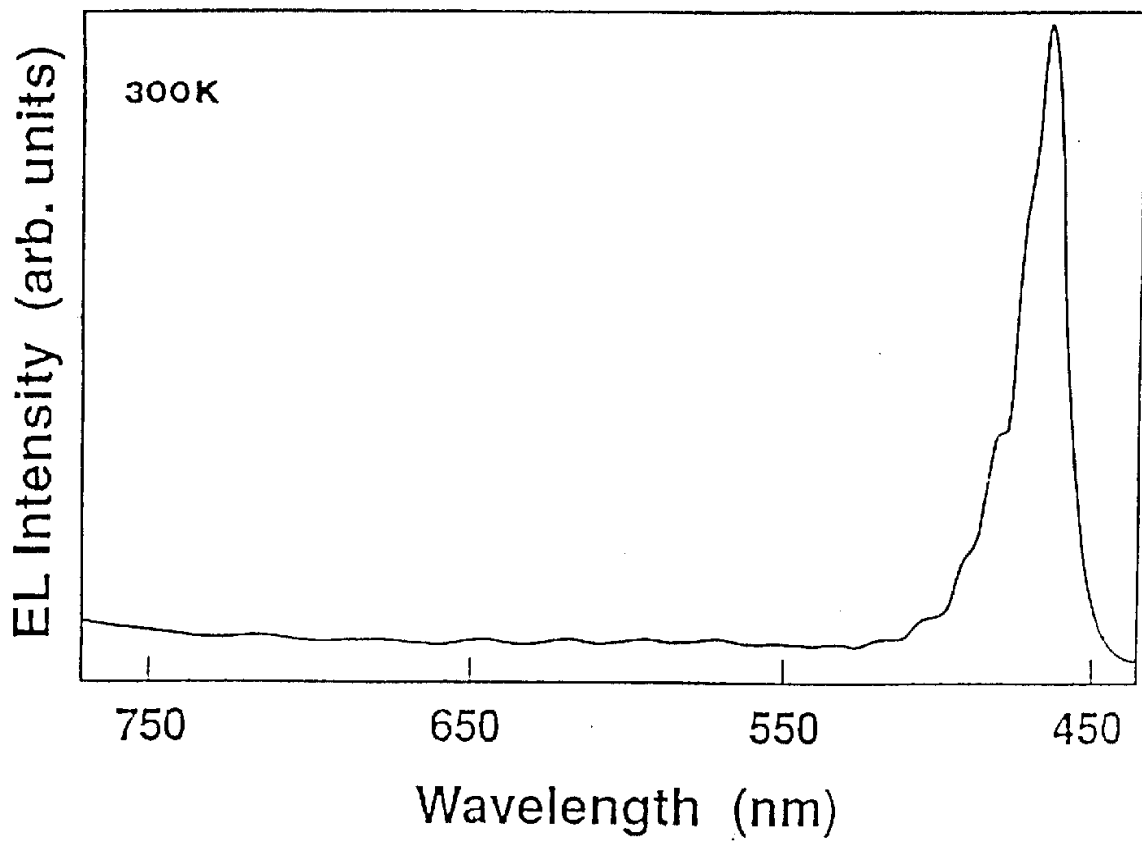
RU 2127478 C1



Фиг.12В

RU 2127478 C1

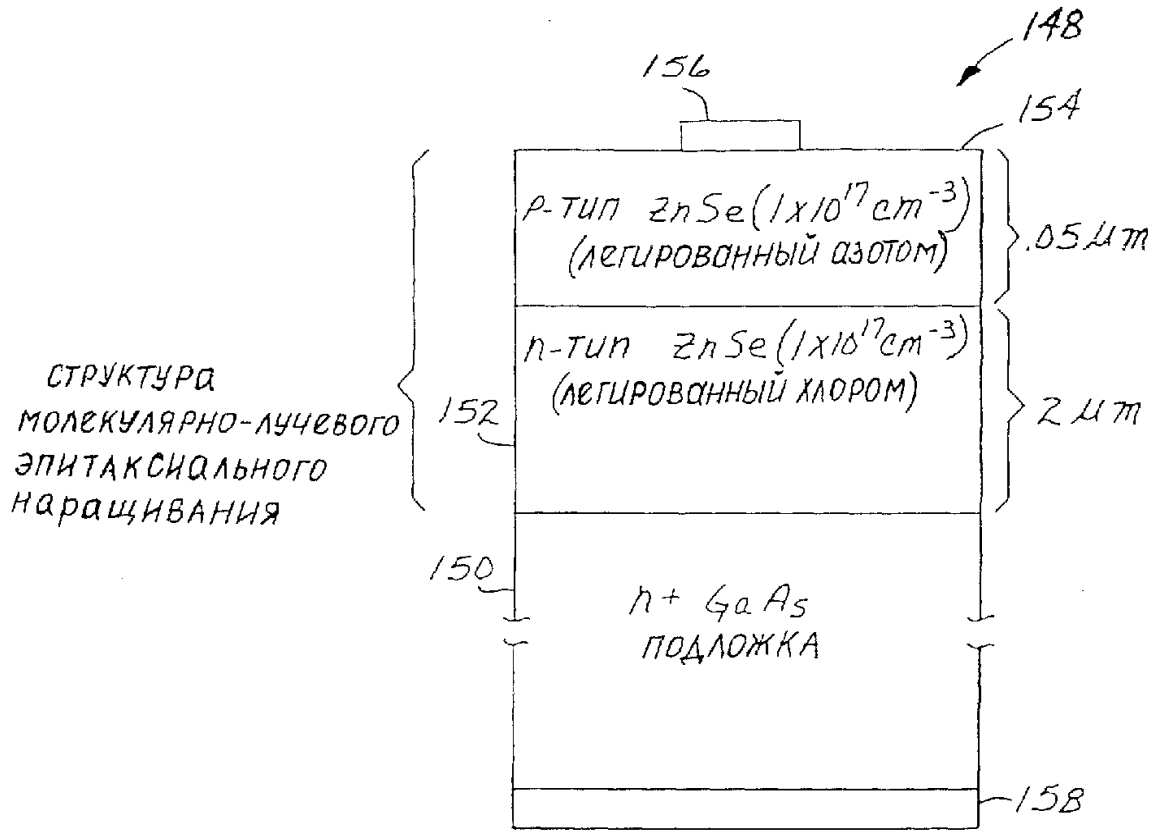
RU 2127478 C1



Фиг.13

RU 2127478 C1

RU 2127478 C1



Фиг.14

RU 2127478 C1

RU 2127478 C1