

公告本

申請日期	91.8.16
案 號	91118524
類 別	H01L 33/00

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

554554

發 明 專 利 說 明 書

一、發明名稱	中 文	Zn _{1-x} Mg _x S _y Se _{1-y} 梢式光二極體和 Zn _{1-x} Mg _x S _y Se _{1-y} 雪崩光二極體
	英 文	Zn _{1-x} Mg _x S _y Se _{1-y} PIN-PHOTODIODE AND Zn _{1-x} Mg _x S _y Se _{1-y} AVALANCHE-PHOTODIODE
二、發明人	姓 名	1. 中村 孝夫 TAKAO NAKAMURA 2. 安東 孝止 KOSHI ANDO
	國 籍	1. 2. 均日本 JAPAN
住、居所	住、居所	1. 日本國大阪市此花區島屋1丁目1番3號住友電氣工業股份有限公司大阪製作所內 C/O OSAKA WORKS OF SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD. 1-3, SHIMAYA 1-CHOME, KONOYAMA-KU, OSAKA, JAPAN 2. 日本國鳥取市湖山町南4-101鳥取大學工學部內 DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC ENGINEERING, TOTTORI UNIVERSITY, 4-101 KOYAMA-MINAMI, TOTTORI, JAPAN
	姓 名 (名稱)	日商住友電氣工業股份有限公司 SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.
三、申請人	國 籍	日本 JAPAN
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府大阪府中央區北濱四丁目5番33號 5-33, KITAHAMA 4-CHOME, CHUO-KU, OSAKA, JAPAN
代 表 人 姓 名	岡山 紀男 NORIO OKAYAMA	

裝
訂

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區)	申請專利，申請日期：	案號：	， <input type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權
日本	2001年09月06日	特願2001-270031	<input checked="" type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無 主張優先權
日本	2001年10月23日	特願2001-324341	<input checked="" type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無 主張優先權

有關微生物已寄存於：

寄存日期：

，寄存號碼：

裝

訂

線

五、發明說明(1)

發明背景

發明領域

本發明關係一梢式-光二極體及一雪崩光二極體用於感應近紫外線至藍光。一光偵測器為一感應器，接收光及產生一光電流輸出，並與輸入光的功率成比例。一光二極體及一具有pn-接點的光電晶體為固態裝置的光偵測器。一無pn-接點的光傳導裝置利用光傳導效應感應光功率。除了半導體裝置外，有一光管或一使用真空管的光倍增器光偵測器。

本發明關係一具有pn-接點近紫外線-藍光二極體。

本申請範圍同日本專利申請案號2001-270031，申請日期2001年9月6日及案號2001-324341，申請日期2001年10月23日的申請範圍，該申請以提示方式併入本文。

已經有數種光二極體製造完成並實際用於偵測各種波長範圍的光。本發明的目的為提供一光二極體用於感應波長在460 nm及300 nm之間近紫外線至藍光。較確定的目的為提供一光二極體用於偵測HD-DVDs(高清晰度數位影像光碟)的波長為400 nm的光，及不久完成光碟製造並上市販賣。

本發明也關係一藍-紫外線雪崩光二極體(APD)用於感應波長在460 nm及300 nm之間的藍，紫及紫外線光。利用施加一稍低於擊穿電壓的高反偏壓於一pn-接點，雪崩光二極體成為一雪崩放大光載流子的高感應光偵測器。至目前尚沒有藍-紫外線雪崩光二極體。本發明為第一次提供這樣的

五、發明說明(2)

一種藍-紫外線雪崩光二極體。

相關技藝說明

一CD(小型光碟)及一MD(中型光碟)已經廣泛地被用來作為音樂，電影或資料的記錄媒體。一CD唱機具有一GaAs-型雷射二極體用來發射780 nm波長的近紅外線光。DVD唱機的銷售量增加率達300%一年。目前的DVD唱機使用其他GaAs-型雷射二極體發射650 nm的紅光以便從DVD光碟讀取資料。自1999年末起市售錄放影機已使用可重寫的DVD光碟。讀取DVD光碟資料的光源波長較短，便大幅增加可儲存在DVD光碟的資料量。未來DVD的發展的希望仍是比650 nm GaAs-型雷射更短波長的光源。

如果GaN(氮化鎵)-型的藍-紫雷射二極體上市，讀取DVD資料的光源將是400 nm的短波長光。

根據市場上400 nm-發光GaN-LDs的出現，可記錄2小時HD-TV的HD-DVDs的發售也已排定日期。表1顯示資料容量、記錄時數、最初製造年份、讀取光源雷射色彩、雷射的發光波長、雷射材料和CD，DVD及HD-DVD用的光偵測器種類。

五、發明說明 (3)

[表1]資料容量、記錄時數、最初製造年份、讀取光源雷射的色彩、發光波長及雷射材料和CD、DVD，及HD-DVD用的光偵測器種類。

	CD	DVD	HD-DVD
資料容量	640MB	4.7GB	22.5GB
記錄時數	目前 TV 15 分鐘	目前 TV 2 小時	HD-TV 2 小時
最初製造年份	自 1982	自 1997	自 2002
讀取光源雷射的色彩	近紅外線	紅色	藍-紫色
發光波長	780 nm	650 nm	405 nm
雷射材料	GaAs	GaAs	GaN
光偵測器種類	Si-PD	Si-PD	?

表上的材料中，"GaAs"並不是發光層(活性層)而是基板材料。另外"GaN"既不是活性層也不是基板材料，而是一般膜(緩衝層、接觸層、或覆層)的材料。"GaN"-型雷射二極體具有一藍寶石作為基板及一InGaN層作為一活性層。

將於2002年上市的400 nm HD-DVDs能增加記憶體密度達到先前技藝650 nm-DVD的5倍。HD-DVDs具有22.5 GB記憶體容量能讓DVD唱機記錄HD-DVD電影2小時。

雪崩光二極體為一半導體光偵測器，具有一雪崩放大功能用來施加一強反偏壓於一pn-接點，產生一強力電場於耗竭層及pn-接點，加速由光產生的耗竭層光載流子，引發加速光載流子對晶格原子來回撞擊及由撞擊產生新載流子。

五、發明說明 (4)

雪崩光二極體為一優異的光二極體本身具有一內建放大功能。

一般，一個光二極體的感光度範圍係由光接收層材料的帶隙決定。一個光二極體在光接收層材料的吸收邊緣波長具有一峰值感光度。光二極體對於具有波長大於吸收邊緣波長的光則不具有感光度。光二極體對於具有波長小於吸收邊緣波長的光具有感光度。但是，波長愈小於吸收邊緣波長則感光度愈減少。雪崩光二極體(APD)同樣有這種趨勢。一種Si-APD(可見光)及一種Ge-APD(紅外線)確實已經上市。已經設計有各種不同的InP-APDs(例如，日本專利特許公告No.60-198786(198786/'85)及日本專利特許公告No.2-262379(262379/'90))。但是InP-APDs(紅外線)仍不穩定及不可靠。

Si-APD具有波長為500 nm及900 nm之間的可見光及近紅外線光的感光度。Ge-APD具有近紅外線光的感光度。如此，Ge-APD及Si-APD可涵蓋從可見光至近紅外線光的波長範圍。一具有InGaAs感應層的InP-APD可感應從1200 nm至1650 nm的波長範圍。不過，Ge-APDs及InP-APDs不像Si-APDs並未實際使用。

不像其他矽裝置在n-型Si基板上形成，Si-APD係在一p-型Si基板上形成。Si-APD係在p-Si基板上堆疊一薄p-Si層而造成，由熱擴散n-型摻雜劑於p-層而形成一n區域，及由熱擴散穩定周圍的電場分佈而形成圍繞n-區域的n-型Si護環。Si-裝置在p-型Si基板上形成確屬特殊，因為其他Si裝置都

五、發明說明 (5)

在n-型Si基板上形成。矽是一種理想的半導體，其中可如n-型區域一樣簡單地形成一p-區域及具有電子相似的流動性及有效質量的孔。其他半導體材料對p-區域及n-區域，及孔質量及電子質量，及孔流動性及電子流動性等等並不對稱。

一般，Ge裝置遭受來自鬆脫pn-接點的大洩漏電流及流過pn-接點的大暗電流。在Ge-APD內施加一大反偏壓引發暗電流大幅增加。如此，Ge-APDs及InP-APDs都不能實際使用。至目前Si-APD是唯一實用的雪崩光二極體。

本發明的問題不是作為DVDs讀取資料的放射光源的一雷射二極體而是感應反射讀取光的一梢式-光二極體及一雪崩光二極體。不久作為光源的低成本便宜的GaN-型(InGaN)雷射二極體將大量生產。感應具有高量子效率發光資料的光二極體的發展不會與雷射二極體的發展一致。

矽光二極體(Si-PDs)已經用於感應由CD唱機(780 nm)及DVD唱機(650 nm)的光源雷射反射的光資料。矽光二極體(Si-PDs)具有可見光及近紅外線光的高感光度最適合用於感應780 nm(CDs)光及650 nm(DVDs)光。不過，矽光二極體不能用來感應400 nm光(HD-DVDs)。

圖2顯示作為波長函數的梢式-PD的量子效率的曲線。水平座標為光波長(μm)。垂直座標為理論最佳量子效率(%)。本曲線顯示二極體的最大效率。所有實用的PDs並不具有如此高的感光度。顯示Si-PD、Ge-PD、InGaAs-PD及AlGaAsSb-PD的理論量子效率。最流行的短波長PD為Si-光

五、發明說明 (6)

二極體。矽PD的理論量子效率，800 nm為峰值，780 nm (CDs)為85%及650 nm(DVDs)為70%。

Si-PD的感光度在500 nm則降到35%。Si-PD在400 nm具有很小的感光度。目前用於CDs及DVDs的流行Si-PD完全不能用來感應約為400 nm的紫-藍光。

新400 nm光HD-DVDs需要新光偵測裝置取代Si-PDs。具有塗膜SbCs，NaKSbCs，或GaAs(Cs)真空管的光管及光倍增器具有近紫外線光300 nm及400 nm之間的感光度。非固態半導體裝置的光管及光倍增器不適合作家庭用DVD唱機的光偵測器，因為體積大、重量重、複雜高電壓電源，壽命短及高成本。

CdS(硫化鎘)為熟悉的光傳導材料具有可見光的感光度。一不具有pn-接點的光傳導裝置具有回應緩慢的缺點。CdS光傳導裝置不能作為讀取HD-DVD的光偵測器。HD-DVD需要一梢式光二極體或一pn-光二極體具有一特別感應材料，即具有充分的400 nm波長紫外線光的感光度。

一種HD-DVD讀取裝置的競爭裝置為一種改良成熟的可見光矽二極體用於朝較短波長擴大感光度範圍。限制雜質只在表面附近摻雜便可擴大接近藍光的感光度區域。

另外的HD-DVD讀取元件競爭為一全新光偵測器利用一種新材料作為感應層。因為短波長光為一目標，所以感應層的材料必須具有一寬廣的帶隙能。一般，一pn-光二極體或一梢式-光二極體具有等於光二極體感應層帶隙能的光的最大感光度。

五、發明說明 (7)

HD-DVD利用Ga_N-型(如, In_x Ga_{1-x}N/藍寶石)LDs根據In的混合比x以產生藍, 綠或紫光作為光源。如此, 由Ga_N製成的光二極體成為HD-DVD讀取光偵測器的第一競爭者。一對Ga_N-LD及Ga_N-PD可成為吸引人的一對HD-DVD的光源及偵測器。如此, 如流行的Ga_N-LDs, Ga_N光二極體形成於一藍寶石基板上, 因為無瑕疵大的單結晶Ga_N基板尚無法獲得。現在市場上既無生產也無出售Ga_N/藍寶石光二極體。理由為藍寶石基板上異相外延生長的Ga_N層具有許多錯位及其他的瑕疵, 及該等瑕疵引發大暗電流並減少400 nm波長的感光度。

確實, Ga_N/藍寶石為一極佳的藍LD。但是, Ga_N/藍寶石卻是一種不好的藍光二極體, 既使光二極體出於製造。

Ga_N/藍寶石作為400 nm波長帶的藍-紫光二極體由於暗電流及低感光度而不能作用。

本發明的一目的為提供一梢式-光二極體用於由感應波長405 nm的光而讀取HD-DVD的資料。

另外的目的為提供一梢式-光二極體能感應具有小暗電流的藍-紫-近紫外線光及具有高可靠性作為光偵測器。

目前尚沒有雪崩光二極體能感應460 nm至300 nm的藍-紫-近紫外線光。本發明的另外目的為提供一藍-紫外線雪崩光二極體能偵測波長為300 nm至460 nm的光。

氮化鎵(GaN)及氮化鎵銻(InGa_N)為非常重要的藍-綠發光二極體(LEDs)及雷射二極體(LDs)的材料, 因為GaN及InGa_N的帶隙相當於藍-紫-紫外線。InGa_N-LEDs已經上市

五、發明說明 (8)

出售並用於各種用途。流行的InGaN-LEDs全部都是在藍寶石(Al_2O_3)基板上形成。不過，InGaN/藍寶石並不是藍或紫光的光偵測器的適合材料。由於藍寶石基板及InGaN膜之間失配InGaN/藍寶石具有許多瑕疵。雪崩光二極體需要一強力電場用於引發雪崩放大作用。如果一APD由藍寶石上InGaN製成，藍寶石上InGaN的大瑕疵密度會立刻破壞APD。如此，InGaN不是用於製造紫-紫外線雪崩光二極體的競爭材料。

發明概要

本發明設計一 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 稍式-光二極體具有：一n-型ZnSe單結晶基板；一n-型 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層，其直接在n-型ZnSe基板上或經由一在n-型ZnSe基板上的n-型ZnSe緩衝層外延生長；一i-型 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層，其在n-型 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層上面外延生長；一p-型 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層，其在i-型 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層上面外延生長；一p-型 $(ZnTe/ZnSe)^m$ 超晶格電極在p-型 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 上面外延生長；一p-型ZnTe接觸層，其在p-型超晶格電極上面外延生長；一金屬p-型電極，其在p-型ZnTe接觸層上面形成；及一金屬n-型電極，其在n-型ZnSe基板底部上面形成。

如果PD為一頂部入射型，金屬p-型電極必須是不遮蔽入射光的一小點或一圓環。頂部表面p-型電極以外的其他部份必須塗一保護膜或一抗反射膜。

一混合結晶 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 具有兩參數x及y。如果x=0，則 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 減少為 ZnS_ySe_{1-y} 。如果y=0，則 Zn_{1-x}

五、發明說明 (9)

$Mg_xS_ySe_{1-y}$ 減少為 $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 。如果 $x=0$ 及 $y=0$ ，則 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 減少為 $ZnSe$ 。如此， $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 為一集體概念包括 $ZnSe$ ， $ZnMgSe$ ，及 $ZnSSe$ 。

光二極體具有一梢式-結構由一 p- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層，一 i- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層及一 n- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層組成。i- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層為一光感應層能吸收光及產生孔及電子對。如果是頂部-入射型 PD，入射光經上面的 p-層到達 i-層。如果 p-層吸收光，光電流便減少。如此，p-層光的吸收減少 PD 的感光度。p-層吸收可藉由 p-層削薄或加強 p-層帶隙而減少。x 或 y 增量提高 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 的帶隙。

公式 (p)、公式 (i) 及公式 (n) 表示 p、i 及 n-層的帶隙。作為 p、i 及 n-層的材料有兩種不同的選擇。

一種是相同帶隙的情況。另一種是不同帶隙的情況。

(1) 相同帶隙的情況 (公式 (p) = 公式 (i) = 公式 (n))

在這種情況下，所有的 p，i 及 n-層可以為 $ZnSe$ 。否則，所有的 p，i 及 n-層可以為 ZnS_ySe_{1-y} 或 $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 。或所有的層可以為具有相同的 x 及 y 的 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 。

(2) 不同帶隙的情況 (公式 (p) > 公式 (i) = 公式 (n))

這種情況只有 p-層擴大帶隙。i-層及 n-層必須具有小於 p 層的相同帶隙。p-層作為一透明窗。p-層的吸收損失已減輕。一競爭組為一 $ZnSSe$ p-層及 $ZnSe$ n-層及 i-層。另一競爭組為一 $ZnMgSSe$ p-層及 $ZnSSe$ n-層及 i-層。另外競爭組為一 $ZnMgSSe$ p-層具有較高 x 及 y 及 $ZnMgSSe$ n-層及 i-層具有較低 x 及 y。

五、發明說明 (10)

獲得近紫外線(300 nm)光的充分感光度需要 $x > 0.1$ 及 $y > 0.1$ 的 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 的 p, i 及 n-層。 $x > 0.1$ 及 $y > 0.1$ 的 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 光二極體具有大於 50% 的 300 nm 近紫外線光的量子效率。

由於 ZnSe 的寬帶隙使得 ZnSe-型光二極體難於形成電阻接觸 p-型電極。寬帶隙材料具有一形成電阻接觸 p-電極的共同困難。ZnTe 具有比 ZnSe 較窄的帶隙為唯一能容易轉變為 p-型傳導及製成電阻接觸 p-電極的材料。

ZnTe 可以摻雜具有寬大濃度範圍的 As、P、Li 或 N 作為 p-型摻雜劑。p-型 ZnTe 可利用金屬 p-電極達成低電阻的電阻接觸。ZnTe 以外的任何 2-6 組化合物半導體都不具有該種方便的特性。

因此，選擇 p-ZnTe 取代 p-ZnSe 作為具有 p-型金屬電極的 p-接觸層。一 ZnTe 層可達成金屬電極的電阻 p-接觸。選擇 p-ZnTe 作為 p-電極材料引發一新問題。p-型層的頂層為 ZnTe。但是，中間的 p-層為 ZnSe, ZnSSe 或 ZnMgSSe 具有與 ZnTe 不同的寬帶隙。如果 ZnTe 直接堆疊在 ZnSe, ZnSSe 或 ZnMgSSe 的 p-層上面，帶隙之差會阻止電流流過 ZnTe 及 ZnSe 之間的邊界。

為了克服帶隙的不連續性，非常薄 p-ZnSe 膜及非常薄 p-ZnTe 交替堆疊。p-ZnTe 膜的厚度大於 p-ZnTe 頂層附近的 p-ZnSe 膜。p-ZnTe 膜的厚度必須減少接近 p-ZnSe 層。這種 $(ZnTe/ZnSe)^m$ 疊層結構稱為超晶格電極(SLE)。

一種抑制表面入射光的反射的透明抗反射膜用於增加光

五、發明說明 (11)

二極體的感光度。抗反射膜的反射作用具有波長關係。一種波長決定一種抗反射膜。沒有一種共用的抗反射膜能應用於一寬大波長範圍內的所有波長。抗反射膜的另一作用為防止p-層退化。

決定一種目標入射光波長促使一操作者設計一適合目標波長的抗反射膜。抗反射膜由一堆波長範圍的透明材料製成，例如， Al_2O_3 、 SiO_2 、 HfO_2 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 或其他介電材料。複雜的抗反射膜可由許多介電層順序堆疊成。具有一有效四分之一波長厚度($\lambda/4n$)的單介電膜可以作成一簡單抗反射膜。

另外，本發明也設計一種 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ 雪崩光二極體包括一n-型ZnSe單結晶基板，一低摻雜n-型 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ ($0 \leq x \leq 0.8$; $0 \leq y \leq 0.8$)雪崩層直接在n-型ZnSe基板上或經由一n-型ZnSe緩衝層堆在n-型ZnSe基板上外延生長，一p-型 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ ($0 \leq x \leq 0.8$; $0 \leq y \leq 0.8$)層具有一帶隙等於或比低摻雜n型 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ 層帶隙寬的帶隙，一p-型 $(\text{ZnTe}/\text{ZnSe})^m$ 超晶格電極由交替堆疊p-型ZnTe薄膜及p-型ZnSe薄膜形成，一p-型ZnTe接觸層在p-型超晶格電極上面外延生長，一金屬p-型電極在p-型ZnTe接觸層上面形成，一金屬n-型電極在n-型ZnSe基板底部上面形成，及n-型ZnSe基板除外的所有外延生長堆疊層的邊蝕刻成一台面，蝕刻邊塗抹一絕緣膜。p-型及n-型金屬電極的結構與前述梢式-PD電極相同。

頂部表面上的p-電極必須為一小點或一環以便引發入射

五、發明說明 (12)

光進入疊層結構。頂部表面p-電極以外的其他部份必須塗一介電保護膜或一抗反射膜。

為了簡化，混合物比例x及y在本說明中常被省略。ZnMgSSe為 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 的縮寫並包括參數x及y。如果 $x=0$ ，則 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 減少為 ZnS_ySe_{1-y} 。如果 $x=0$ 及 $y=0$ ，則 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 減少為ZnSe。如此，ZnMgSSe也包括ZnSSe及ZnSe。

本發明構成p-ZnMgSSe層及n-ZnMgSSe層對以便偵測紫-紫外線光及在p-ZnMgSSe層及n-ZnMgSSe層之間形成一pn-接點。如果施加一反偏壓，耗竭層(i層)便由反偏壓從pn-接點向p-ZnMgSSe層及n-ZnMgSSe層雙向產生。具有少量的載流子的耗竭層為一純半導體。耗竭層常稱為"i-層"。如此，本結構稱為"梢式"結構。

入射光經p-層到達pn-接點。如果n-層的帶隙等於p-層的帶隙，一部份的入射光在到達pn-接點之前在上p-層被吸收。p-層的吸收為一損失。因為p-層薄，吸收損失少。如果上p-層的吸收損失必須完全避免，p-層必須由具有比n-層寬的帶隙的材料組成。p-層的帶隙由公式(p)表示。n-層的帶隙由公式(n)表示。有兩種容許的情況。

(1)相同的情況(公式(p)=公式(n))

p-層的材料與n-層的材料相同。這種情況容許p-層吸收一部份的入射光。例如，n-層及p-層同由ZnSe製成。否則，p-層及n-層由相同y的 ZnS_ySe_{1-y} 組成。或如一般，p-層及n-層具有一包含相同比例x及y的 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 成分。

五、發明說明 (13)

(2)不同的情況(公式(p)>公式(n))

p-層的材料具有比n-層的材料較大的帶隙能。這種不同情況禁止p-層吸收入射光。避免p-層的吸收損失提高感光度。例如，p-層為ZnSe及n-層為ZnSSe或ZnMgSSe。其他例子具有一n-ZnSSe層及一p-ZnMgSSe層。另外例子具有一n-ZnMgSSe層及一具有比n-ZnMgSSe層較大帶隙的p-ZnMgSSe層。

本發明提供一ZnMgSSe梢式光二極體具有一n-ZnSe基板，一n-ZnMgSSe層，一i-ZnMgSSe耗竭層，一p-ZnMgSSe層，及一p-(ZnTe/ZnSe)^m超晶格電極用於偵測第一次的藍-紫外線光。一適合可見光及近紅外線光的Si梢式光二極體具有很小的藍-紫光的感光度。一GaN/藍寶石梢式光二極體不具有藍-紫光的感光度及具有很小的紫外線光的感光度。很小的感光度外，大暗電流使GaN/藍寶石光二極體失去作為紫外線PD的實際價值。

本發明提供一高操作性光二極體用於藍-近紫外線光。利用ZnSe基板及ZnSe基板上同相外延生長的梢式層能使ZnMgSSe-PD由減少暗電流及衰退而增加感光度及可靠性。

本發明也第一次設計一種藍-紫外線雪崩光二極體具有長壽命，高可靠性及高感光度。本發明的雪崩光二極體具有：一n-ZnSe基板；一n-ZnMgSSe混合層，其在n-ZnSe基板上；一p-ZnMgSSe混合層，其在n-ZnMgSSe層上面；一p-(ZnTe/ZnSe)^m超晶格電極；及一p-ZnTe接觸層。ZnMgSSe的寬帶隙使雪崩光二極體能感應藍、紫及近紫外線光。目

五、發明說明 (14)

前，已有的雪崩二極體只有Si-APD及Ge-APD。Si-APD具有可見光感光度。Ge-APD具有紅外線光的感光度。從來沒有藍-紫外線感應APD。本發明設計一種藍-紫外線APD使用具有寬帶隙的ZnMgSSe。不像矽，ZnMgSSe難於形成一p-型結晶，難於形成一pn-接點，難於形成一金屬p-電極及難於形成一良好的ZnSe單結晶基板。如此，ZnMgSSe-APD的疊層結構完全不同於傳統的Si-APD，並具有p-Si基板，由熱擴散n-摻雜劑或p-摻雜劑製成的pn-接點，及護環。另外，本發明APD晶片的頂部邊經蝕刻及塗抹保護絕緣層。pn-接點的終端由保護層保護，以確保長使用壽命。

APD的擊穿電壓係根據p-層及n-層的摻雜劑濃度而定。具體實施例4提供-27 V擊穿電壓。-25 V反偏壓放大增益50倍達0 V偏壓一樣的強度。

只有一種光倍增器作為光偵測器具有短波長(藍-紫-紫外線)光的高感光度。光倍增器為一種大體積、重量重、成本貴、操作性不佳、易碎的光偵測器，其需要一重型大功率電源及一光罩用於防止外部雜訊光破壞光管。

本發明為第一種重量輕，便宜，操作性良好，堅固的藍-紫外線感應半導體光偵測器。由於具有寬帶隙氮化鎵(GaN)將成為紫外線光偵測器的強有力的競爭者。不過，因為GaN膜為藍寶石基板上異相外延生長而成，GaN膜具有許多快速產生的瑕疵及施加強反偏理會破壞pn-接點。GaN不適合作為雪崩光二極體材料。ZnMgSSe-APD為一種第一次製造，專用於短波長範圍的藍，紫及近紫外線光的APD。

五、發明說明 (15)

圖式簡單說明

圖1為一ZnMgSSe混合物結晶圖顯示各點成分的晶格常數及帶隙(波長)。

圖2為一曲線顯示在可見光及近紅外線光的波長範圍內已知的Si-PD、Ge-PD、InGaAs-PD，及AlGaAsSb-PD的量子效率。

圖3為一曲線顯示在可見光及近紫外線光的波長範圍內已知的一Si梢式-PD、一暫時製造GaN梢式-PD，及本發明的一ZnSe梢式-PD的量子效率。

圖4為具體實施例的一ZnSe梢式-光二極體的疊層結構具有一n-ZnSe基板及一i-ZnSe層。

圖5為一曲線顯示具體實施例1具有n-ZnSe基板及一i-ZnSe層的ZnSe光二極體的外量子效率的波長關係。

圖6為一斷面圖顯示一化學蒸汽輸送裝置(CVT)利用碘(I)輸送Zn由一ZnSe複結晶生產一ZnSe單結晶。

圖7為一熱處理裝置的斷面圖用於處理n-ZnSe單結晶。

圖8為一MBE裝置的斷面圖用於生長一n-ZnSe緩衝層、一n-ZnMgSSe層、一i-ZnMgSSe層、一p-ZnMgSSe層、及一 $p(\text{ZnTe}/\text{ZnSe})^m$ 超晶格層(SLE)，一位於n-ZnSe單結晶基板上的p-ZnTe層。

圖9為具體實施例1的一ZnSe光二極體的平面圖，其具有一n-ZnSe基板、一i-ZnSe層及一位於頂部的 $200\ \mu\text{m}$ 直徑圓金(Au)電極。

圖10為利用442 nm氬鎘雷射光沿具有一n-ZnSe基板、一

五、發明說明 (16)

i-ZnSe層及一位於頂部的200 μm 直徑圓金(Au)電極的具體實施例1的光二極體的中心線照射ZnSe電極測量的一外量子效率曲線。○表示具有 SiO_2 保護層及施加-20 V反偏壓的ZnSe光二極體的量子效率。△表示未施加反偏壓及無 SiO_2 保護層的另外光二極體的量子效率。

圖11為一曲線顯示於300 K施加反偏壓所測量的一已知Si梢式-PD，一暫時製造GaN梢式-PD，及本發明的一ZnSe梢式-PD的暗電流。水平座標為反偏壓。垂直座標為暗電流密度(A/cm^2)。

圖12為一曲線顯示本發明ZnSe梢式-光二極體在300小時老化處理後外量子效率的變化。

圖13為一曲線顯示本發明ZnSe梢式-光二極體在300小時老化處理後暗電流的變化。

圖14為具體實施例1的一改良ZnSe梢式-光二極體的疊層結構具有一圓p-(ZnTe/ZnSe)^m超晶格電極(SLE)及一中央 $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ 抗反射層位於一頂部p-ZnSe層上面以容許入射光到達pn-接點而不必通過p-(ZnTe/ZnSe)^m超晶格電極。

圖15為具體實施例2的一ZnSe梢式-PD的疊層結構具有一n-型ZnSe基板及一i-ZnSSe層。

圖16為一曲線顯示作為S-混合物比率x的函數的 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ 混合物結晶的帶隙能及晶格常數的變化。

圖17為一曲線顯示具有一n-ZnSe基板及一i-ZnSe層的具體實施例1(虛線)的ZnSe梢式-光二極體及具有一n-ZnSe基板、一i-ZnSSe層及一p-ZnMgSSe層的具體實施例2(圓點)

五、發明說明 (17)

的另外ZnSe梢式-光二極體的外量子效率的波長關係。

圖18為一曲線顯示具有n型ZnSe基板，一i-ZnSe層及一p-ZnSSe層的光二極體的具體實施例3的ZnSe梢式-光二極體的外量子效率的波長關係。

圖19為具體實施例4的一雪崩光二極體的疊層結構，包括一n-ZnSe基板，一n-ZnSe緩衝層、一n-ZnSe雪崩放大層、一p-ZnSe層，一p(ZnTe/ZnSe)^m超晶電極，一p-ZnTe接觸層，一Al₂O₃抗反射層，一Au p-電極位於頂部，及一In n-電極位於底部。

圖20為一(ZnTe/ZnSe)^m超晶格電極的次疊-層結構。

圖21為一曲線顯示具體實施例4之無照射APD，用於確認整流性質的正向偏壓及正向電流密度之間的關係。水平座標為正向偏電壓(V)。垂直座標為正向電流密度(A/cm²)。

圖22為一曲線顯示具體實施例4 APD具有450 nm LED光照射的正向偏壓(V)及正向電流密度(μA)之間的關係。

圖23為一曲線顯示作為具體實施例4 APD偏電壓函數的光電流及暗電流。暗電流及光電流在-20 V反偏壓上升。曲線下降顯示的擊穿電壓約為-27 V。

圖24為一曲線顯示具體實施例4 APD於300 K在Xe燈照射下測量的外量子效率作為含反偏壓參數的波長函數。

圖25為一曲線顯示具體實施例4 APD的一效大率G作為作用於一pn-接點的電場(×10⁵ V/cm)及相當反偏壓(V)的函數。

圖26為具體實施例5的疊層結構包括一n-ZnSe基板，一n-

五、發明說明 (18)

ZnSe 緩衝層，一 n-ZnSSe 層，一 p-ZnMgSSe 層，一 p(ZnTe/ZnSe)^m 超晶格電極(SLE)，一 p-ZnTe 層，一 SiO₂ 保護層，一 Au/Pt/Pd p-電極，及一 In n-電極。

較佳具體實施例詳細說明

[本發明 ZnSe 梢式光二極體的疊層結構]

本發明的 ZnSe 梢式光二極體具有一疊層如構包括一 n-電極，一 n-ZnSe 基板，一 n-ZnSe 緩衝層，一 n-型層，一 i-型層，一 p-型層，一 p-型超晶格電極，一 p-ZnTe 層，及一 p-電極從底部到頂部。中間的 n-型層，i-型層，及 p-型層係由 ZnSe，ZnSSe，ZnMgSe，或 ZnMgSSe 製成。可容許的結晶結構以下自底部至頂部列出。

1. n-電極 Au-In, In, Au/Ti
2. 基板 n-ZnSe
3. 緩衝層 n-ZnSe
4. n-型層 n-ZnSe, n-ZnSSe, n-ZnMgSe, n-ZnMgSSe
5. i-型層 i-ZnSe, i-ZnSSe, i-ZnMgSe, i-ZnMgSSe
6. p-型層 p-ZnSe, p-ZnSSe, p-ZnMgSe, p-ZnMgSSe
7. 超晶格電極 p-(ZnTe/ZnSe)^m
8. 接觸層 p-ZnTe
9. 抗反射膜 Al₂O₃, SiO₂, HfO₂, Ta₂O₅, SiN, TiO₂, 或
一整組
10. p-電極 Au-Pd-Pt, Au-Pt, Au

說明各層的載流子濃度。無摻雜 i-層具有最小載流子濃度等於或小於 10¹⁶ cm⁻³ (n ≤ 10¹⁶ cm⁻³)。p-接觸層具有最高載

五、發明說明 (19)

流子濃度為 $p=10^{19} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 用於降低具有 p-電極的電阻接觸的電阻。其他 p-層，i-層及 n-層必須具有中度載流子濃度為 10^{17} cm^{-3} 至 10^{19} cm^{-3} 。用於 ZnSe，ZnTe，ZnSSe 或 ZnMgSSe 的 p-型摻雜劑為氮 (N)。用於 ZnSe，ZnSSe 或 ZnMgSSe 的 n-型摻雜劑為氯 (Cl)。

[ZnSe 作為光二極體材料的或然率]

ZnSe 具有一帶隙波長 (吸收邊波長) 為 460 nm。ZnSe 具有一高吸收效率的吸收 400 nm 波長藍-紫光的功率。如此，ZnSe 為藍-紫光二極體的一種合適材料。

[混合物結晶 ZnMgSSe 的帶隙及晶格常數]

圖 1 顯示各種材料包括 ZnMgSSe 的晶格常數及帶隙能。水平座標為晶格常數 (nm)。左邊垂直座標為帶隙能 (eV)。右邊垂直座標為帶隙波長 (吸收邊波長) (nm)。左邊及右邊垂直座標表示相等能。ZnSe，ZnS，MgS 及 MgSe 在圖中心形成一菱形。ZnSe (硒化鋅) 具有 2.68 eV (460 nm) 帶隙及 0.5668 nm 晶格常數。圖中一垂直線顯示的 0.56 nm 晶格常數即為砷化鎵 (GaAs) 的晶格常數。從 ZnSe 至 MgSe 的右向上升線顯示混合物 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ 。從 ZnSe 至 MgSe 的變相同時增加晶格常數及帶隙。MgSe 具有 4 混合物中最高的帶隙約為 4.5 eV (吸收邊波長；270 nm)。MgS 具有晶格常數與 GaAs 的晶格常數相似。

另外從 ZnSe 至 ZnS 的左向上升線顯示另外的混合物 $\text{Zn}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ 。從 ZnSe 至 ZnS 的變相增加帶隙但減少晶格常數。ZnSe-ZnS 變相及 ZnSe-MgSe 變相之間晶格常數的相反

五、發明說明 (20)

趨勢促使4種結晶於晶格常數-帶隙圖中形成一寬的菱形。寬菱形的存在造成高度自由設計的混合物結晶。ZnSe-ZnS變相並不是直線。ZnS具有一吸收邊波長為340 nm(3.6 eV)。ZnS至MgS的連線表示另外的混合物ZnMgS。

MgS具有最大帶隙4.5 eV及一與ZnSe相似的晶格常數0.54。從MgSe至MgS的另一連線表示另外的混合物MgSSe。4邊表示4種混合物結晶。菱形內部的任合點表示具有兩參數的4種 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 混合物結晶。

混合物結晶在本文中一般寫成"ZnMgSSe"，其省略x及y參數。

圖1顯示一GaAs點於菱形下方。MgS及ZnSe的晶格常數接近GaAs的常數0.56 nm。因此，4種混合物 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 的結晶具有一可能性將帶隙能自2.5 eV變為4.5 eV以滿足GaAs基板上的晶格配合條件。

考慮4種混合物 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 結晶的性質。鎂(Mg)及鋅(Zn)為週期表上第二組元素。增加Mg的比率x具有加大帶隙及增加晶格常數的趨勢。增加Zn的比率(1-x)具有減少帶隙及晶格常數的反趨勢。最外邊的Mg電子為3s電子。最外邊的Zn電子為3d電子。一帶隙為一傳導帶底部及一價帶頂部之間的一能差。

價帶係藉由重疊隔離原子的最外邊電子軌道，一s-軌道，一d-軌道及一p-軌道形成。傳導帶係藉由重疊剛好高於隔離原子的最外邊電子軌道層形成。禁止帶(帶隙)由隔離原子的軌道能決定。如此，具有較低層(s-軌道，p-軌道)最

五、發明說明 (21)

外軌道的第二組元素具有比其他具有較高層(d-軌道)最外軌道的第二組元素較寬的帶隙。所以，Mg具有比Zn較寬的帶隙。

相似的帶隙關係同樣適用於第6組元素(S及Se)。隔離硫(S)原子的最外軌道為一3p-軌道。隔離硒(Se)原子的最外軌道為一4p-軌道。較高層軌道具有較小的帶隙。所以，ZnSe具有比ZnS較窄的帶隙。總之，一光原子具有一個比重原子具有較寬帶隙的趨勢。這種趨勢第二組及第六組元素相同。

不過，晶格常數的決定第2組與第6組元素相反。ZnSe具有比ZnS大的晶格常數。ZnSe及ZnS具有部份離子連結。一負離子 Se^- 大於另外的負離子 S^- 。反之，第2組元素具有相反的趨勢。Mg具有比Zn大的半徑。如此，MgS的晶格常數大於ZnS的晶格常數。MgSe的晶格常數大於ZnSe的晶格常數。

第2組元素及第6組元素之間晶格常數及帶隙的反趨勢，提供各種具有寬晶格常數及帶隙範圍的混合物結晶。MgSe、ZnSe、ZnS及MgS4種二元素成分在晶格-常數及帶隙的二元座標中構成一寬菱形如圖1所示。既使晶格常數已定，帶隙可以有各種不同值。

圖1中，垂直線用於顯示GaAs及InP的晶格常數。GaAs及InP容許製造商生產具有良好品質大塊單結晶。除了圖1的GaAs及InP沒有其他材料可以製成良好的大塊單結晶。InP不能成為菱形混合物的基板結晶。較幸運，GaAs晶格線(垂

五、發明說明 (22)

直線)與4邊菱形交叉。如此，便有一可能性使用GaAs單結晶作為基板用來生長4種 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 結晶。晶格配合條件消耗參數 x 及 y 的一自由。但保留一自由度。因為良好ZnSe單結晶尚未生產，GaAs結晶通常用來作為生產ZnSe-型裝置的基板。

因為GaAs晶格線(垂直線)交叉菱形靠近ZnSe至MgS，GaAs基板便容許 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 產生2.6 eV及4.5 eV之間帶隙的混合物膜。

利用包括圖1左上角點BeSe便可獲得更高帶隙。4種混合物ZnBeSSe及ZnBeMgSe會形成一較高的帶隙結晶用來偵測紫外線光。

反之，位於圖1下邊的其他的4種混合物ZnCdBeSe結晶具有較低帶隙。

有人利用在GaAs基板上面堆疊異相外延生長的ZnSe層研究ZnSe光二極體。不過，GaAs上面的ZnSe層具有許多因ZnSe及GaAs之間失配引起的瑕疵。較理想，一ZnSe大單結晶適合作為同相外延生長ZnSe層的基板。不過，尚沒有ZnSe光二極體係在ZnSe基板上面製成。

無人製造ZnSe/ZnSe光二極體的最大理由是，至今尚未能製造良好品質的大塊ZnSe單結晶基板。另外的理由為藍-紫光光二極體的需求少。

矽(Si)光二極體為偵測可見光專用。鍺(Ge)光二極體係用於偵測近紅外線光。沒有適當的藍-紫光光源。如此，並不需要藍-紫光光二極體。熟悉者仍然相信Si-光二極體用於

五、發明說明 (23)

偵測藍-紫光。因此，極少人知道ZnSe可作為藍-紫光的光二極體材料。

至目前，生產ZnSe大塊單結晶仍為不可能。因此，長久以來ZnSe上面PD為一不能實現的夢。但是，長期努力及試驗使得申請者能利用CVT方法製造一種大塊ZnSe單結晶，該方法以後在本文中說明。

大塊高品質ZnSe單結晶基板的出現容許我們生產ZnSe膜或混合物結晶包括利用分子束外延生長(MBE)在ZnSe基板上生長的ZnSe。本發明的一目的為提供一種ZnSe/ZnMgSSe上面的梢式光二極體及一種ZnSe/ZnMgSSe上面的雪崩光二極體用於偵測藍，紫及近外線光。本發明的另外目的為提供一ZnMgSSe梢式-光二極體及一ZnMgSSe雪崩光二極體用於偵測無暗電流HD-DVD的405 nm光。

本發明的一ZnMgSSe梢式-型PD包括一n-型ZnSe單結晶基板，一梢式疊層結構由一p-層，一i-層及一由 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ ($x=0-0.8$ ， $y=0-0.8$)， $Zn_{1-x}Be_xSe_{1-y}Te_y$ ($x=0-1$ ， $y=0-1$) 或 $Zn_{1-x-y}Be_xMg_ySe$ ($x=0-0.2$ ， $y=0-0.2$) 製成的n-層，一 $Zn_{1-x}Mg_xS_yS_{1-y}$ ($x=0-0.8$ ， $y=0-0.8$)， $Zn_{1-x}Be_xSe_{1-y}Te_y$ ($x=0-1$ ， $y=0-1$) 或 $Zn_{1-x-y}Be_xMg_ySe$ ($x=0-0.2$ ， $y=0-0.2$) 的窗層，一生長在p-層上的 $(ZnTe/ZnSe)^m$ 超晶格電極(SLE)，一在SLE上的p-電極及一在n-ZnSe基板底部上的n-電極組成。選擇性地，在p-層上面形成一抗反射膜。

在n-ZnSe基板上形成的異相外延結構具有一梢式三層結構。一梢式接點的3個p，i及n-層具有 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$

五、發明說明 (24)

($x=0-0.8$, $y=0-0.8$) , $Zn_{1-x}Be_xSe_{1-y}Te_y$ ($x=0-1$, $y=0-1$) 或 $Zn_{1-x-y}Be_xMg_ySe$ ($x=0-0.2$, $y=0-0.2$)。各層的混合物參數 x 及 y 皆為獨立參數。如此，在 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ ($x=0-0.8$, $y=0-0.8$) 的情況下，本發明的PD由6個參數定義，n-層為 x_n 及 y_n ，i-層為 x_i 及 y_i ，及 p-層為 x_p 及 y_p 。否則，在 $Zn_{1-x}Be_xSe_{1-y}Te_y$ ($x=0-1$, $y=0-1$) 的情況下，本發明的PD也由6個參數定義，n-層為 x_n 及 y_n ，i-層為 x_i 及 y_i ，及 p-層為 x_p 及 y_p 。另外，在 $Zn_{1-x-y}Be_xMg_ySe$ ($x=0-0.2$, $y=0-0.2$) 的情況下，本發明的PD也由6個參數定義，n-層為 x_n 及 y_n ，i-層為 x_i 及 y_i ，及 p-層為 x_p 及 y_p 。

本發明 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 型PD的總層結構說明由頂部至底部如，

p-電極(金屬，環或點)+孔徑或抗反射膜

p-(ZnTe/ZnSe)^m超晶格電極

p- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ ($x=0-0.8$, $y=0-0.8$)

i- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ ($x=0-0.8$, $y=0-0.8$)

n- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ ($x=0-0.8$, $y=0-0.8$)

n緩衝層(可省略)

n-ZnSe基板

n-電極(金屬)

$Zn_{1-x}Be_xSe_{1-y}Te_y$ ($x=0-1$, $y=0-1$) 型PD的其他總層結構說明由頂部至底部如，

p-電極(金屬，環或點)+孔徑或抗反射膜

p-(ZnTe/ZnSe)^m超晶格電極

五、發明說明 (25)

p- $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y$ ($x=0-1, y=0-1$)

i- $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y$ ($x=0-1, y=0-1$)

n- $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y$ ($x=0-1, y=0-1$)

n-緩衝層(可省略)

n-ZnSe基板

n-電極(金屬)

$\text{Zn}_{1-x-y}\text{Be}_x\text{Mg}_y\text{Se}$ ($x=0-0.2, y=0-0.2$)型PD的另外總層結構

說明由頂部至底部如，

p-電極(金屬，環或點)+孔徑或抗反射膜

p-(ZnTe/ZnSe)^m超晶格電極

p- $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Be}_x\text{Mg}_y\text{Se}$ ($x=0-0.2, y=0-0.2$)

i- $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Be}_x\text{Mg}_y\text{Se}$ ($x=0-0.2, y=0-0.2$)

n- $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Be}_x\text{Mg}_y\text{Se}$ ($x=0-0.2, y=0-0.2$)

n緩衝層(可省略)

n-ZnSe基板

n-電極(金屬)

無論如何，在ZnSe基板上形成的同相外延結構具有一三層nip-結構。在本發明的光二極體中p-區並不利用熱擴散而是利用外延生長製成。N-層係利用Cl作為n-摻雜劑摻雜製成。p-層則利用N作為摻雜劑於MBE裝置的游離基單元中摻雜形成。

三層梢式結構的頂層為一ZnSe層。但是，不能直接在ZnSe層上面電阻形成p-金屬電極。ZnSe層阻止p-金屬電極變為ZnSe層的電阻接觸。

五、發明說明 (26)

只有 ZnTe 能使金屬 p-電極成為 ZnTe 層的電阻接觸。不過，ZnTe 的帶隙與 ZnSe 不同。如果 p-ZnTe 層在 p-ZnSe 上形成，大帶隙差阻止電流從頂部 p-ZnTe 流到底部的 p-ZnSe 層。如此，複數個 (ZnTe/ZnSe) 交替堆疊的一超晶格電極 (SLE) 在頂部 p-ZnMgSSe 層形成以減少帶隙差。然後，金屬 p-電極在超晶格電極 (ZnTe/ZnSe)^m 的頂部 ZnTe 層上面電阻形成。

較詳細，ZnSe 具有一 2.6 eV 帶隙。ZnTe 具有一 2.2 eV 帶隙。ZnSe 的帶隙比 ZnTe 的帶隙大 0.4 eV。帶隙必須從 p-窗層至金屬 p-電極連續減少。如此，交替的 ZnTe 及 ZnSe 膜的厚度必須變化以改變有效帶隙從 2.6 至 2.2 eV。超晶格電極依帶隙連續變化要求設計。

金屬 p-電極必須在頂部 ZnTe 接觸層上面形成。p-ZnTe 可形成電阻接觸其他金屬。金屬 p-電極的形狀根據入射光的方向而定。如果是頂部入射型 PD，金屬 p-電極必須為一小點或一圓環不會干擾入射光。光經過圓環中的一孔徑傳輸。底部 n-電極為一無孔徑的均勻全面電極。如果是底部入射型 PD，底部 n-電極必須為一圓環不會干擾經過底部的入射光。

p 電極必須由 Pt-Au，Pt-Pd-Au，或 Au 製成。這些金屬材料可製成 p-ZnTe 層的電阻接觸電極。

必須在 p-ZnTe 層上面金屬-電極環內形成一抗反射/保護膜用於入射光至 p-ZnTe 層而無反射損失。抗反射/保護膜用必須由 SiO₂、Al₂O₃、HfO₂、TiO₂、Ta₂O₅ 或 SiN 製成並對目

五、發明說明 (27)

標藍-紫外線光透明。適合的材料必須根據光二極體的波長及目標選擇。簡單的抗反射膜為一單膜具有厚度為 $\lambda/4n$ ，其中 λ 為目標波長及 n 為膜的折射指數。如果PD必須在一寬波長範圍內具有平坦感光度，抗反射膜必須沒有孔徑。既使，透明膜具有孔徑有利於保護疊層結構及p-電極。

n-ZnSe基板底部上面形成n-電極的材料為Au-In，In或Au/Ti。

光二極體的功能說明如下。一反偏壓電源施加負電壓於p-金屬電極及正電壓於n-金屬電極。因為p-層及n-層具有充分導電率，大部份的偏電壓施加在具有高電阻率的i-層。

反偏壓於pn-接點的一p-層及一n-層內產生p-及n-耗竭層。耗竭層的厚度根據雜質濃度及反偏壓而定。如果是頂部入射型光二極體，藍入射光經過一由環形p-電極圍繞的上圓孔上面的抗反射膜射入光二極體。

藍入射光在p-ZnTe層稍微被吸收由於ZnTe的窄帶隙所致。吸收很小，因為p-ZnTe層很薄。光在ZnTe/ZnSe層的超晶格中稍微被吸收。

然後，光到達一p-窗層。如果p-窗層比i-層寬，則窗層不吸收光。如果-p窗層具有i-層同樣帶隙，則p-窗層稍微吸收光。

剩餘的光到達無摻雜i-ZnSe層(或ZnSSe或ZnMgSSe層)，p-耗竭層及n-耗竭層。相對ZnSe帶隙的波長(簡稱帶隙波長)為460 nm。400 nm入射光具有比ZnSe帶隙較高的能而引起

五、發明說明 (28)

i-ZnSe層的電子-孔帶隙轉換。因為i-ZnSe很厚，所有入射光被吸收及變成孔及電子對。反偏壓拉動孔至p-層及載運電子至n層。當電子到達n-層及一孔到達p-層，一單位電流q流入外部電流。然後，光二極體獲得與入射光的功率成比例的光電流。

[波長關係]

圖2所示為傳統光二極體的理論量子效率。如前述，流行的Si光二極體具有700 nm及800 nm之間紅-近紅外線的高感光度。Si光二極體不能用於400 nm。任何種類的光二極體，具有一對應感應材料帶隙的帶隙波長峰值($\lambda_g = hc/E_g$; E_g 帶隙)。波長比 λ_g 短的光感光度下降與波長 λ 成比例。

[外量子效率]

圖3顯示各種光二極體在短波長範圍200 nm及800 nm之間外量子效率的測量結果。流行的Si-PDs不具有低於波長400 nm(紫-近紫外線)的感光度。

氮化鎵(GaN)為最成功又重要的寬帶隙材料。暫時製造GaN梢式-PDs顯示300 nm至400 nm波長範圍的小量子效率(20%)。GaN-PD在400 nm不具感光度。量子效率為光/電流的轉換率亦為決定感光度的一重要因數。但是，量子效率與感光度不同。感光度也根據孔徑率，抗反射膜及偏壓的存在而定。因為其他因數減少感光度，感光度的實際值低於量子效率。暫時製造GaN-PD係在一藍寶石基板上異相外延產生，由於大錯位密度逐產生大暗電流及低量子效率。

五、發明說明 (29)

GaN-PD完全無用既使用於300 nm及400 nm之間的紫-紫外線範圍。

本發明的ZnSe梢式-PD於300 nm至470 nm之間紫-紫外線範圍具有40%至50%的高量子效率。ZnSe-PD具有優異的藍，紫及紫外線光的量子效率及感光度。本發明人相信一ZnSe梢式-PD光二極體為唯一用於近紫外線及紫光的光二極體。

表2顯示Si-PD，ZnSe-PD及GaN-PD的帶隙，帶隙波長(吸收邊波長)，折射指數，轉換型式及暗電流。

[表2]Si-PD，ZnSe-PD及GaN-PDs光二極體的帶隙，吸收邊波長，折射指數，轉換型式及暗電流。

材料	Si	ZnSe	GaN
帶隙	1.11 eV	2.67 eV	3.39 eV
吸收邊波長	1117 nm	464 nm	366 nm
折射指數	3.44	2.61	2.18
轉換型式	間接	直接	直接
暗電流	小	小	大

暗電流以外的項目都為PD材料的固有特性。各特性的值為大家所熟知。吸收邊波長(帶隙波長)與帶隙 E_g 的關係為 $\lambda_g(\text{nm}) = hc/E_g = 1239/E_g(\text{eV})$ 。如果在一k空間($\Delta k \neq 0$)內傳導帶的底部與價帶的頂部不同，傳導帶與價帶之間轉換稱為"間接轉換"。如果在一k空間($\Delta k = 0$)內傳導帶的底部與

五、發明說明 (30)

價帶的頂部重疊，轉換稱為"直接轉換"。Si必須間接轉換由一光子干擾激發。直接轉換為發光裝置的必要條件。如此，矽不能作為雷射二極體或發光二極體的媒體。不過，直接轉換不是光二極體的重要條件。

暗電流為一種無照射的電流。暗電流係由結晶結構的瑕疵所引起。GaN-PDs中大暗電流係由藍寶石基板上生長的GaN膜的不良性質所引起。

雪崩光二極體需要非常良好的結晶性質因為一pn-接點必須施加稍微低於擊穿電壓的反偏壓以便增加放大率。不良結晶疊層結構很容易由施加強力反偏壓而破裂。

因為優良ZnSe單結晶無法製造，ZnSe-型裝置都在一GaAs基板上異相外延生長製成。不過，異相外延範圍具有許多由反偏壓產生的瑕疵並造成破壞。瑕疵阻止一種GaAs-上面ZnSe型雪崩光二極體的出現。所以，至目前製造不出ZnSe-APD。先前並沒有ZnSe-APD的技藝。

本發明的一目的為設計一實用ZnSe型雪崩光二極體。生產ZnSe型APD需要一大塊良好ZnSe單結晶作為基板。不易獲得一良好ZnSe單結晶實為何以未出現ZnSe-APD的一項理由。

另外理由為大家都知道ZnSe作為藍光LED的材料。製造藍光LED需要良好的ZnSe單結晶。但是，無人知道利用ZnSe製造光二極體的可能性。

至目前，生產ZnSe大塊單結晶仍為不可能。但是，長期努力及試驗使得申請人能利用CVT方法製造一種大塊ZnSe

五、發明說明 (31)

單結晶，該方法以後在本文中說明。另外的努力使得申請人成功地抑制在外延膜 ZnSe/ZnSe 型同相外延基板介面出現瑕疵。

本發明的目標為最佳利用 ZnSe 基本技術的成熟度設計一 ZnSe-APD。

[本發明 ZnSe-型 APD 的疊層結構]

本發明的一 ZnSe-型雪崩光二極體從底部到頂部包括一 n-電極，一 n-ZnSe 基板，一 n-ZnSe 緩衝層，一 n-ZnMgSSe 光接收層，一 p-ZnMgSSe 光接收層，一 p-SLE，一 p-ZnTe 接觸層，一保護層及一 p-金屬電極。選擇性，APD 晶片的邊蝕刻成一台面形狀及塗抹絕緣保護膜。p-ZnMgSSe 層及 n-ZnMgSSe 之間有兩種摻雜劑濃度。一種 (n^+p) 為 n-ZnMgSSe 層具有一比 p-ZnMgSSe 層小的摻雜劑濃度。另一種 (np^+) 為 n-ZnMgSSe 層具有一比 p-ZnMgSSe 層大的摻雜劑濃度。

(如為 n^+p 的情況)

n-ZnMgSSe 層具有一比 p-ZnMgSSe 層小的載流子濃度。反偏壓形成一較寬的 n-耗竭層及一較窄的 p-耗竭層。如前述，厚度比率係與雜質濃度比率成反比。幾乎所有入射光在較定較寬的 n-耗竭層中被吸收。光電流(電子及孔)主要在 n-耗竭層中產生。

(如為 np^+ 的情況)

p-ZnMgSSe 層具有一比 n-ZnMgSSe 層小的載流子濃度。反偏壓形成一較寬的 p-耗竭層及一較窄的 n-耗竭層。幾乎所有入射光在較寬的 p-耗竭層中被吸收。光電流(電子及孔)

五、發明說明 (32)

主要在p-耗竭層中產生。

在本發明中，混合物結晶 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 其中 $x=0-0.8$ 及 $y=0-0.8$ 。不過，因為 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 結晶必須滿足n-ZnSe基板的晶格配合條件，任意的x及y組便不能採用。

至於p-及n-層的成分，p-層可具有如n-層一樣的成分及帶隙。如果p-層具有比n-層寬的帶隙，則在p-層入射光不被吸收，反而增加p-層感光度。

本發明的ZnSe-型雪崩光二極體具有下列從底部至頂部的疊層結構。

- | | |
|-----------|---|
| 1. 金屬n-電極 | Au-In, In, In-Au-Ge, Au/Ti |
| 2. 基板 | n-ZnSe |
| 3. 緩衝層 | n-ZnSe |
| 4. n-型層 | n-ZnSe, n-ZnSSe, n-ZnMgSSe |
| 5. p-緩衝層 | p-ZnSe, p-ZnSSe, p-ZnMgSSe |
| 6. 超晶格電極 | p-(ZnTe/ZnSe) ^m |
| 7. 接觸層 | p-ZnTe |
| 8. 抗反射層 | Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , HfO ₂ , TiO ₂ , SiN, 或一整組 |
| 9. 金屬p-電極 | Au-Pd-Pt, Au-Pt, Au |

說明p-型層及n-型層的載流子密度。p-摻雜劑為氮(N)及n-摻雜劑為氯(Cl)。“n”表示n-層的載流子密度及“p”表示p-層的載流子密度。APD可選擇n⁻p型($n \ll p$)及np⁻型($n \gg p$)。如果是n⁻p型，在n-層中形成一寬耗竭層接觸一pn-接點。n-層主要吸收光及產生光載流子(電子及孔)。如

五、發明說明 (33)

果是np⁻型，在p-層中形成一寬耗竭層接觸一pn-接點。p-耗竭層主要吸收光及產生光載流子(電子及孔)。

頂部ZnTe接觸層具有最高的載流子(孔)濃度。ZnTe層摻雜高密度p-摻雜劑(氮)，用於製造一低電阻接觸金屬p-電極。較理想的p-ZnTe載流子濃度為 $p=10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 至 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。

[具體實施例1(ZnSe梢式-PD；圖4)]

具體實施例1為一具有一i-ZnSe層ZnSe梢式光二極體，一p-ZnSe層及一n-無n-ZnSe層緩衝層。圖4顯示具體實施例1的疊層結構。表3表示相同的疊層結構。此裝置製造、暗電流、雜訊及可靠性說明優先的感應性質說明。

[表3]具體實施例1的ZnSe梢式-PD的疊層結構

	材料	厚度/濃度
抗反射/保護膜	SiO ₂	80 nm
金屬 p-電極	Au	
超晶格電極(SLE)	p-(ZnTe/ZnSe) ^m	17 nm
P-窗層	p-ZnSe	35 nm $p=5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
I-型層	i-ZnSe	800 nm $n < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
N緩衝層	n-ZnSe	1600 nm $n=10^{18} \text{ cm}^{-3}$
基板	n-ZnSe	$p=7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
金屬 n-電極	Au-In	

五、發明說明 (34)

具體實施例1分配厚度800 nm的i-ZnSe層用於吸收全部i-ZnSe層的入射光。具體實施例1具有n-ZnSe緩衝層以省略位於i層下面的n-ZnSe層。薄(80 nm)SiO₂層為一抗反射膜用於減少光二極體頂部的反射。一簡單抗反射膜必須具有一厚度為 $\lambda/4n$ (n:膜的折射指數)。超晶格(ZnTe/ZnSe)^m SLE為複數個ZnTe膜及ZnSe膜交替堆疊而成其具有厚度17 nm。SLE的頂層為一ZnTe層。

[具體實施例1 ZnSe-PD的感應性質]

圖5顯示具有不同反偏壓作為波長函數的具體實施例1的測量外量子效率。水平座標為波長(350 nm-500 nm)。垂直座標為外量子效率(%)。無反偏壓($V_b=0$)，460 nm的外量子效率為75%。急速下降超過460 nm，至475 nm量子下降達零。

5 V反偏壓從零偏壓提升效率約2至3%波長範圍比455 nm短。反偏壓比例升高量子效率。 $V_b=15$ V的反偏壓可使具體實施例1的光二極體於455 nm達到量子效率峰值78.5%。波長範圍在394 nm至462 nm之間分配光二極體的量子效率高於60%。

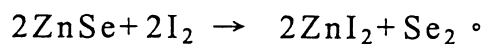
[具體實施例1 PD的生產(以下具體實施例相同)]

1. ZnSe單結晶基板的生長(碘輸送法；熱處理)

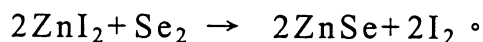
一般結晶生長通用的Czochralski或Bridgman方法不適用於ZnSe單結晶基板生長，因為加熱達不到(100)-平面ZnSe融化。本發明係利用化學蒸汽輸送法(CVT)製造大塊ZnSe

五、發明說明 (35)

單結晶。圖6解說CVT方法。一ZnSe複結晶87存放在生長室86的底部。一ZnSe單結晶種子89固定在生長室86的天花板上。生長室86充滿碘氣體(I₂)。底部的複結晶87加熱及維持在一較高溫度T₁。天花板上的種子89維持在一較低溫度T₂(T₁>T₂)。底部ZnSe材料87加熱至T₁，根據反應式與大氣壓的碘氣體產生反應作用，



氣態ZnI₂在生長室86內產生。生長室86內的Se₂氣體上升接近天花板的種子89。因為種子89比氣態ZnI₂及Se₂冷，ZnSe種子89產生反作用反應，由另外公式表示。



氣態I₂在室內還元成大氣壓I₂。ZnSe分子外延同相黏結天花板上的ZnSe單結晶種子89。如此，一單結晶ZnSe以慢速，約1 mm/日，逐漸生長。生長溫度T₂約850°C。本方法另外稱作碘輸送方法，因為碘原子(I₂)載運鋅(Zn)原子。

利用CVT方法生長的單結晶ZnSe仍然具有許多瑕疵。必須排除不良的結晶方向性質。然後，生長的ZnSe結晶在如圖7所示的熱處理室作進一步1000°C 50小時的熱處理。熱處理的ZnSe以每分鐘60°C的速率冷卻。樣品經熱處理改善成為低瑕疵密度的ZnSe結晶。

五、發明說明 (36)

ZnSe結晶不必摻雜摻雜劑。但是，輸送媒體，碘(I₂)，自然包括在ZnSe之內。自然摻雜的碘(I)原子作為n-型摻雜劑取代ZnSe結晶中Se的位置。CVT及熱處理產生一種低瑕疵密度n型ZnSe單結晶具有載流子密度 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 至 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。利用切割及拋光生長的ZnSe結晶製成一厚度400 μm 的單結晶ZnSe基板。

2. 外延生長(利用分子束外延生長生產膜；MBE)

一分子束外延生長方法順序埋入一n-ZnSe緩衝層、一i-ZnSe層、一p-ZnSe及一超晶格電極(SLE；ZnTe/ZnSe)於單結晶ZnSe基板上面。

圖8解說MBE(分子束外延生長)裝置。此MBE室92為一超高真空室內壁上含液態氮罩板93。一真空裝置位於室外(未顯示)利用兩段真空室產生室內超高真空達 10^{-8} Pa 。

MBE裝置具有一敏感體94於室中心。製造的單結晶n-型ZnSe基板95固定在敏感體94上。複數個分子束單元(或K單元)96，97及98安裝在一具有一頂點在基板95上的假想圓錐底圓周上。分子束單元含有製造膜材料或決定膜傳導性質的雜質及製造分子束的材料或利用加熱及蒸發產生的雜質。圖8顯示一ZnCl₂分子束單元(K單元；ZnCl₂-單元)96，一Se分子束單元97及一Zn分子束單元98。這些單元合作產生ZnSe膜。

Zn-，ZnCl₂-及Se-單元以外，裝置還備有一Cd-單元，一Mg-單元，一S-單元及一Te-單元用於製造任意混合物比率

五、發明說明 (37)

的ZnMgSSe混合物結晶膜。ZnCl₂-單元為供應具有氯作為n-型摻雜劑的ZnMgSSe膜的重要裝置。Cl原子取代混合物結晶膜中的第6組元素S或Se而作為n-型摻雜劑。

Knudsen單元係用於製造材料Zn、Se、ZnCl₂、Cd、Mg、S及Te的分子束，因為這些材料在室溫為固體及由加熱變成溶解體。

如前述，很難製成一p-型ZnSe，因為ZnSe具有一寬帶隙。有一些候選摻雜劑預期作為ZnSe的p-摻雜劑。不過，所有已知的候選p-摻雜劑都無法滲入ZnSe。例如，一鹼金屬，如鋰(Li)看起來像是與ZnSe有關的候選p-摻雜劑，因為Li原子取代Zn原子及供應一額外孔。但是，Li實際上被ZnSe結晶排斥。Li無法成為ZnSe的一良好的p-摻雜劑。在MBE中氮用來作為p-摻雜劑。氮作為p-摻雜劑的發現使得MBE能產生p型ZnSe結晶。不過，摻雜氮需要一長串的試驗。因為氮在室溫為氣體，氮分子束(N₂)能容易地由一氣體源單元製造。但是一簡單N₂分子束不能滲入ZnSe結晶因為氮的固有情性。氮的另外候選化合物為氨(NH₃)，在室溫為氣體。不過，氨不適合作p-摻雜劑，因為氨含有氫。氫會成為敗壞ZnSe性質的雜質。

發明一游離基單元用於製造一游離氮分子束以便在MBE中摻雜一含氮目標膜。游離基單元由微波，射頻-功率，等激發氮氣產生氮電漿。中性氮分子不具活性但是由氮電漿形成的游離基氮原子具有高活性用於滲入MBE的生長膜。發明氮游離基單元(也稱為"裂解單元")使MBE第一次能製

五、發明說明 (38)

造一 p-型 ZnSe 膜。已知 ZnSe 有許多 p-型摻雜劑但是迄今除了氮以外沒有其他摻雜劑能確實滲入 MBE 生長的 ZnSe 膜。p-型雜質摻雜的問題已由氮裂解單元解決。在具體實施例中，如果必須生長 p-型 ZnSe 膜，由裂解單元(游離基單元)99 將氮電漿射入生長中的結晶。

如果生長一 n-型 ZnSe，氯(Cl)由 ZnCl_2 單元射入生長中的 ZnSe 結晶作為 n 型摻雜劑。

生長溫度為 200°C 至 380°C 。第 6 組元素 (Se 及 S) 對第 2 組元素 (Zn 及 Mg) 的體積比為 1/5。生長率為 $0.1 \mu\text{m}$ 對 $1 \mu\text{m}$ /小時。具體實施例 1 順序生長一 1600 nm 厚 n-ZnSe 緩衝層，一 800 nm 厚 i-ZnSe 層，一 35 nm 厚 p-ZnSe 層及一 17 nm 厚 p-ZnTe/ZnSe 超晶格電極 (SLE) 於 MBE 裝置。p-ZnTe/ZnSe 超晶格電極以後作更詳細說明。

p-ZnTe/ZnSe 超晶格電極的頂層 p-ZnTe 有時稱作 p-ZnTe 接觸層。p-ZnTe 接觸層的上面形成一金 (Au) 製成的 p-金屬電極。Au p-金屬電極的形狀為一環或一小點以便讓光充分射入光二極體。一 In n-型電極在 n-ZnSe 基板底部上面形成，各晶片單元上面形成 n-電極及 p-電極後，ZnSe 晶圓沿縱向及橫向分解線切割成許多 PD 晶片。In n-電極向下將 PD 晶片固定在封裝上。頂部 p-電極利用線連結耦合封裝的導線針。

[具體實施例 1 PD 的空間感光度的均勻性]

具體實施例 1 具有一超寬的光接收區具有直徑 $1000 \mu\text{m}$ (1 mm)。具有如此非常寬孔徑的光接收表面的理由是為了研

五、發明說明 (39)

究感光度的空間波動。圖9顯示具體實施例1光二極體光接收表面的頂部。該頂部上面形成一直徑為 $200\ \mu\text{m}$ 的圓Au p-型電極。具體實施例1的頂部表面沿中心線由 $-0.2\ \text{mm}$ ϕ 的 $442\ \text{nm}$ 波長的He-Cd雷射掃瞄。外量子效率的空間變化係根據雷射光束在 $300\ \text{K}$ 的掃瞄點測量流入光二極體的光電流而計算。

圖10顯示空間量子效率的測量結果。水平座標為離Au電極右邊的距離 $x(\text{mm})$ 。垂直座標為外量子效率(%)。圓點表示具有 $80\ \text{nm}$ 厚 SiO_2 抗反射膜的光二極體施加一反偏壓 $V_b=20\ \text{V}$ 的結果。施加 $20\ \text{V}$ 偏壓具有抗反射膜的PD在 $1\ \text{mm}$ 寬範圍內具有76%的均勻量子效率。三角點表示另外不具有反偏壓及抗反射膜的光二極體的另一種結果。無偏壓，無抗反射膜的PD在 $1\ \text{mm}$ 寬範圍內具有51%的均勻量子效率。空間均勻性為良好光二極體的重要條件之一。

[具體實施例1與其他種類PDs的暗電流比較]

暗電流為一種由無光照射偏壓引起的電流。大量暗電流為一種光二極體的致命瑕疵。暗電流造成PD失去光功率及光電流之間的正比關係，扭曲訊號光的波型及阻止PD準確測量光功率。低暗電流為光二極體的另外重要性質。

圖11顯示一Si梢式-PD，ZnSe梢式-PD(具體實施例1)，及一GaN梢式-PD的暗電流作為反偏壓函數。水平座標為反偏壓(V)。垂直座標為對數電流密度(A/cm^2)。

GaN-PD的暗電流從反偏壓 $10\ \text{V}$ 的 $10^{-6}\ \text{A}/\text{cm}^2$ ，上升為反偏壓 $20\ \text{V}$ 的 $10^{-4}\ \text{A}/\text{cm}^2$ 。大量暗電流比低感光度更成為

五、發明說明 (40)

GaN-PD的致命缺陷。GaN-PD的大量暗電流係因GaN及藍寶石之間失配所引起的大錯位密度產生。Si梢式-PD的暗電流不能由反偏壓強制改變。反偏壓範圍內的Si-PD的暗電流約為 10^{-9} A/cm²。

具體實施例1的ZnSe梢式-PD具有很小的暗電流。反偏壓10 V暗電流為 10^{-10} A/cm²。ZnSe梢式-PD的暗電流比GaN-PD或Si-PD更小。

[具體實施例1 ZnSe-PD與其他PDs的NEP比較]

雜訊相當功率的定義為每Hz的入射光功率所產生的光電流等於雜訊電流。表4顯示Si-PD，本發明的ZnSe-PD及GaN-PD的NEP。較低NEP表示PD能感應的光功率較低。低NEP為PD的重要性質之一。

[表4] Si-PD，ZnSe-PD及GaN-PD的NEP

	NEP(WHz ^{-1/2} cm ⁻²)
Si-PD	1.7×10^{-13}
ZnSe-PD	7.2×10^{-15}
GaN-PD	3.7×10^{-9}

[具體實施例1 ZnSe-PD的老化試驗]

不像雷射二極體，大電流不能流入光二極體。如此，光二極體不會因電流而衰退。具體實施例1的PD經300小時老化試驗檢查以確認具體實施例1的長期穩定性。

圖12為一曲線顯示具體實施例1的ZnSe梢式-PD在20 V反

五、發明說明 (41)

偏壓300 K測量老化試驗引起的外量子效率的變化。水平座標為老化時間(0至300小時)。垂直座標為外量子效率。在0至300小時範圍內外量子效率約為77%至79%。經300小時操作具體實施例的ZnSe-PD並沒有衰退。

圖13為一曲線顯示ZnSe-PD相同老化試驗引起的暗電流變化。最初，暗電流約為 7×10^{-10} A/cm²。暗電流慢慢降到 3×10^{-10} A/cm²。老化試驗的結果確認本發明的ZnSe-PD的長期穩定性。

[具體實施例1的改善(限制SLE層至周圍區；圖14)]

如圖4所示，具體實施例1選擇ZnSe作為i-層及n-層的材料。p-電極在SLE(超晶格電極)頂部部份SiO₂保護層拆除的地方形成。在先前結構中，入射光通過SLE。因為入射光必須吸收及由i-ZnSe層感應，光具有一比ZnSe的帶隙波長短的波長。如此，部份入射光由SLE的ZnTe層吸收。為了減少SLE中的吸收損失，SLE的厚度計設成非常薄(如17 nm)。取消光路徑上的ZnTe層會增強感光度。

圖14顯示具體實施例1的ZnSe-PD的改善。改善的PD具有一方形環MQW(多量子井=超晶格電極；SLE)及一方形環p-電極位於p-ZnTe層上面。透明薄抗反射(保護)層(SiO₂/HfO₂)在p-電極的中央部份上面額外形成。入射光可到達p-ZnSe及i-ZnSe層而不被SLE吸收。因為p-層具有充分導電率，大部份的偏電壓均勻施加在p-層及i-層之間的接點。環形的SLE及p-電極可應用在下列具體實施例用於減少SLE中的吸收損失。

五、發明說明 (42)

[具體實施例2(ZnSSe梢式-PD；圖15)]

圖15顯示具體實施例2具有一n-ZnS層，一i-ZnS_ySe_{1-y}層及一p-Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}層。比較具體實施例1具體實施例2具有一較寬的窗層(p-Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}層)帶隙。成分比x及y由各層配合ZnSe基板的晶格常數決定。擴大p-，i-，及n-層的帶隙提高短波長光的感光度。感光度範圍擴大到近紫外線光。利用較寬帶隙的i-及p-層量子效率在400 nm增加到80%。

如圖15所示，具體實施例2PD具有下列疊層結構由上至下。

Au(金)電極(p-電極)	$\phi=1.0$ mm
p-ZnTe接觸層	$p=3 \times 10^{19}$ cm ⁻³ d=5 nm
p-(ZnTe/ZnSe) ^m 超晶格電極(SLE)	d=12 nm
p-Zn _{0.9} Mg _{0.1} S _{0.05} Se _{0.95} 層	$p=1 \times 10^{17}$ cm ⁻³ d=40 nm
i-ZnS _{0.05} Se _{0.95} 層	$n < 10^{16}$ cm ⁻³ d=1000 nm
n-ZnSe層	$n=1 \times 10^{18}$ cm ⁻³ d=500 nm
n-ZnSe緩衝層	$n=5 \times 10^{18}$ cm ⁻³ d=20 nm
n-ZnSe基板	$n=7 \times 10^{17}$ cm ⁻³
n-金屬電極Au/Ti	

ZnSe(x=0)的吸收邊波長(帶隙波長)為463 nm。提高S混合物的比率x增加帶隙能E_g及降低帶隙波長λ_g。若x=5.5%(ZnS_{0.055}Se_{0.945})，吸收邊波長則為455 nm。若x=8%(ZnS_{0.08}Se_{0.92})，吸收邊波長則為451 nm。S的比率(x)增加感光度區移向近紫外線光而減少吸收邊波長。

五、發明說明 (43)

圖 16 顯示 ZnSSe 的晶格常數 (nm) 及帶隙能 E_g (eV) 之間的關係，兩者都為混合物比率 x 的函數。增加 x (S 的比率) 縮短晶格常數。

圖 17 顯示作為具有 SiO_2 膜的具體實施例 1 (ZnSe-PD) 及具有 SiO_2 膜的具體實施例 2 (ZnSSe-PD) 的波長函數的外量子效率。顯示 2 具體實施例 1 的量子效率的虛線升高至約 467 nm。顯示具體實施例 2 的量子效率的分離圓圈升高至約 450 nm。具體實施例 2 具有較大的紫外線範圍感光度比具體實施例 1 大 10% 至 20%。具體實施例 2 的感光度範圍移向較短波長區。

[具體實施例 3 (p-ZnSSe/i-, n-ZnSe; 表 5)]

具體實施例 3 選擇 ZnSe 作為一 n-層及 i-層，及 $\text{ZnS}_y\text{Se}_{1-y}$ 作為一 p-層。本發明中合適的 S 的比率 (x) 為 0.6% 至 8%。表 5 表示 $x=7\%$ 的一 p-ZnS_{0.07}Se_{0.93} 層。具體實施例 3 的目標為擴大窗層 (p-層) 的帶隙。具體實施例 3 的晶格配合條件決定 $x=0.07$ 。下部的 i-層及 n-層都為 ZnSe。上部 (窗) p-層具有一比 i-層及 n-層寬的帶隙。寬帶隙 p-層緩和入射光在 p-層被吸收。表 5 表示具體實施例 3 的疊層結構。

[表 5] 用於紫外線-紫光的具體實施例 3 的 ZnSSe-PD

	材料	厚度/濃度
抗反射膜	Al_2O_3	$d=60 \text{ nm}$
P-金屬電極	Au-Pt	
P-接觸層	p-ZnTe	$d=10 \text{ nm}$ $p=10^{19} \text{ cm}^{-3}$

五、發明說明 (44)

超晶格電極(SLE)	$p\text{-(ZnTe/ZnSe)}^m$	5週期(10層膜)
P-窗層	$p\text{-ZnS}_{0.07}\text{Se}_{0.93}$	$d=30\text{ nm}$ $p=10^{17}\text{ cm}^{-3}$
I-型層	$i\text{-ZnSe}$	$d=600\text{ nm}$ $n<10^{16}\text{ cm}^{-3}$
N-層	$n\text{-ZnSe}$	$d=400\text{ nm}$ $n=10^{17}\text{ cm}^{-3}$
N-緩衝層	無	
基板	$n\text{-ZnSe}$	$n=10^{17}\text{ cm}^{-3}$
N-電極	Au/Ti	

具體實施例3的暗電流 I_d 小於 1 pA/mm^2 ($I_d < 1\text{ pA/mm}^2$)， 20 V 反偏壓 ($V_b = 20\text{ V}$)。圖18顯示作為波長函數的具體實施例3的外量子效率 η_{ex} 。

$\eta_{ex} = 85\%$ ，波長 460 nm (最大效率)。

$\eta_{ex} = 80\%$ ，波長 400 nm (HD-DVD的紫光)。

$\eta_{ex} = 55\%$ ，波長 300 nm (紫外線光)。

[具體實施例4(ZnSe雪崩-PD；圖19)]

具體實施例4為一APD具有一 $n\text{-ZnS}$ 基板，一 $p\text{-ZnSe}$ 層及一 $n\text{-ZnSe}$ 緩衝層。表6及圖9顯示具體實施例4 APD的一疊層結構。APD具有一台面形狀包括一較寬底部及一較窄的頂部。上層的邊稍微蝕刻成台面形狀。蝕刻邊塗抹鈍化膜用於保護pn-接點及上部層。雪崩光二極體製造前的感光性質說明。

五、發明說明 (45)

[表6] 具體實施例4的 ZnSe-APD(藍-紫外線)的疊層結構

	材料	厚度/濃度
保護層	Al ₂ O ₃	
P-電極	Au	
P-接觸層	p-ZnTe	20 nm p=3×10 ¹⁹ cm ⁻³
超晶格電極	p-(ZnTe/ZnSe) ^m	14.5 nm
P-層	p-ZnTe	100 nm p=3×10 ¹⁷ cm ⁻³
N-層	n-ZnSe	1200 nm n=7×10 ¹⁶ cm ⁻³
N-緩衝層	n-ZnSe	20 nm n=10 ¹⁸ cm ⁻³
基板	n-ZnSe	n=7×10 ¹⁷ cm ⁻³
N-電極	In	

n-ZnSe層很厚(1200 nm)，致使n-ZnSe層能無損失完全吸收入射光及轉換光成為電子-孔對。吸收之外，n-ZnSe層必須藉由一電場加速孔及電子。對此，施加反偏壓於具有小n(電子)-密度(7×10¹⁶ cm⁻³)的n-ZnSe以便產生一起自一pn-接點的n-耗竭層。同時，在p-ZnSe層(3×10¹⁷ cm⁻³)也形成一另外較薄的p-耗竭層。耗竭層可維持電場用於加速載流子。

反偏壓增加造成耗竭層厚度d的增加與偏壓的平方成正比。太高的反偏壓導致耗竭層的電場產生不穩定。電場的不穩定限制適用的反偏壓。雪崩光二極體的n耗竭層的適當

五、發明說明 (46)

厚度為 800 nm。

耗竭層向上面的 p-層及向下面的 n-層兩方向擴散。耗竭層在較低摻雜劑密度中較厚，因為厚度與摻雜劑密度成反比。在 pn⁻型(負號 "-" 表示摻雜劑密度小)的情況下，n-耗竭層向載流子少的 n-層擴散比向載流子多的 p-層擴散更多。p-層及 n-層的介電常數以 ϵ 表示。n-層的供體密度(=摻雜劑密度)由 N_d 表示。施加在 n-層中的耗竭層的反偏壓為 V_n 。n-耗竭層的厚度為 t_n 。高斯定律($\Delta \epsilon E = -\rho$)證明公式，

$$2 \epsilon V_n = q N_d t_n^2, \quad (1)$$

其中 q 為一單位的電荷。一相似的關係適用於 p-耗竭層。 ϵ 為一介電常數。" N_a " 為 p-層的受體密度。" V_p " 為施加在 p-層的反偏壓，及 " t_p " 為 p-耗竭層的厚度。高斯定律證明

$$2 \epsilon V_p = q N_a t_p^2. \quad (2)$$

邊界條件為電通量 $N_d t_n$ 及 $N_a t_p$ 在邊界(pn-接點)均為連續。

$$N_d t_n = N_a t_p. \quad (3)$$

總反偏壓 V 為 V_n 及 V_p 之和。

$$V = V_n + V_p. \quad (4)$$

公式(1)，(2)，(3)及(4)決定耗竭層的厚度。

五、發明說明 (47)

$$t_p = \sqrt{\frac{2\varepsilon V N_d}{q N_a (N_d + N_a)}} \quad (5)$$

$$t_n = \sqrt{\frac{2\varepsilon V N_a}{q N_d (N_d + N_a)}} \quad (6)$$

電場開始直線上升從n-層及p-層的耗竭層最遠端的零至pn-接點(n-層及p-層之間邊界)的最大值。E_n及E_p表示pn-接點的n-層及p-層的電場。高斯定律的積分證明E_n=qt_nN_d/ε及E_p=qt_pN_a/ε。因為電場在pn接點為連續。

$$E_n = E_p = \sqrt{\frac{2qVN_aN_d}{\varepsilon(N_d + N_a)}} \quad (7)$$

將受體/供體比率ξ=N_a/N_d代入，公式簡化為

$$t_p = \sqrt{\frac{2\varepsilon V}{q\xi(\xi+1)N_d}}, \quad (8)$$

$$t_n = \sqrt{\frac{2\varepsilon V\xi}{qN_d(\xi+1)}}, \quad (9)$$

以及

$$E_n = E_p = \sqrt{\frac{2qV\xi N_d}{\varepsilon(\xi+1)}} \quad (10)$$

ZnSe具有一介電常數ε=8×0.88×10⁻¹³ F/cm。進一步計算需要供體密度N_d及受體密度N_a的確定值。例如，如果N_d=

五、發明說明 (48)

$$7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3},$$

$$t_p = 110 \times \sqrt{\frac{V}{\xi(1+\xi)}}, \text{ (nm)} \quad (11)$$

$$t_n = 110 \times \sqrt{\frac{V\xi}{(1+\xi)}}, \text{ (nm)} \quad (12)$$

以及

$$E_n = E_p = 1.77 \times 10^5 \sqrt{\frac{V\xi}{\xi+1}} \text{ (V/cm)} \quad (13)$$

$N_d = 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 表示假設供體密度非常低。本發明 APD 具有比 $N_d = 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 更高或更低的供體密度。進一步估計需要一確定的受體密度 N_a 。如果 $N_a = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 即表示 $\xi = 4.3$,

$$t_p = 23 \times V^{1/2} \text{ (nm)}, \quad (14)$$

$$t_n = 100 \times V^{1/2} \text{ (nm)}, \quad (15)$$

以及

$$E_n = E_p = 1.6 \times 10^5 V^{1/2} \text{ (V/cm)}. \quad (16)$$

電壓為外部反偏電壓及固有電壓之和。固有內建電壓係由值帶及來自 n-層及 p-層的費米能級平衡的導電帶之差產生。內建電壓小於帶隙及根據摻雜劑密度而定。

p-耗竭層非常薄，因為 p-層具有較高的摻雜劑(受體)密度

五、發明說明 (49)

N_a 。大部份的耗竭層在低摻雜劑密度的n-層中形成。p-耗竭層與n-耗竭層的厚度比率為 ξ 。幾乎所有的反偏壓施加在n-耗竭層。電場只在n-耗竭層作用。在n-耗竭層中，由光產生的電子及孔由強力電場驅動。電子朝向n-電極(至n-型基板)移動及加速。孔朝向p-層移動及加速。加速的電子及孔轟擊晶格原子並產生電子及孔。載流子依序再生引發雪崩電流。因此，PD稱為雪崩光二極體。

一In n-型電極在n-ZnSe基板底部上面形成。頂部 Al_2O_3 膜為一透明保護膜。 Al_2O_3 膜作為預定波長的一抗反射膜。一金(Au)金屬電極必須在頂部ZnTe接觸層上面形成。但是，任何p-ZnSe都不能產生電阻接觸金屬p-電極。具有窄帶隙的ZnTe為一能容易轉變成p-型的方便化合物並由於窄帶隙而能形成電阻接觸p-電極。因此，p-區的頂層為一p-ZnTe層具有高孔濃度 $P > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 用於減少接觸電阻。因此，金p-電極在ZnTe頂層上面形成。不過，窄帶隙容許ZnTe吸收入射光。減少吸收損失需要較薄的ZnTe層。具體實施例4選擇一厚度20 nm的薄p-ZnTe用於電阻接觸金p-電極。

頂部接觸p-層為一p-ZnTe及下面稍式-結構的p-層為一p-ZnSe層。頂部p-ZnTe層及p-ZnSe層的直接耦合會因大帶隙差而阻止電子及孔流過邊界。為了緩和大帶隙差已設計一超晶格電極SLE。SLE為一堆p-ZnTe膜及p-ZnSe膜組。SLE為一種多量子井(MQW)頂部具有一ZnSe層及底部具有一ZnTe層如圖20所示。SLE具有下列結構從頂部至底部。

p-ZnTe 2 nm⁻

五、發明說明 (50)

p-ZnTe	1.5 nm
p-ZnSe	2 nm
p-ZnTe	1.2 nm
p-ZnSe	2 nm
p-ZnTe	0.9 nm
p-ZnSe	2 nm
p-ZnTe	0.6 nm
p-ZnSe	2 nm
p-ZnTe	0.3 nm

總厚度為14.5 nm。SLE具有10層膜包含5對的ZnSe及ZnTe膜。所有的5層ZnSe膜具有一相同厚度2 nm。但是，ZnTe膜從頂部至底部具有遞減的厚度(1.5 nm，1.2 nm，0.9 nm，0.6 nm以及0.3 nm)用於減少有效帶隙，從ZnTe值減至ZnSe值。10層(ZnSe/ZnTe)膜係利用MBE(分子束外延生長)方法形成。p-摻雜劑為氮由一裂解單元(或氮游離基單元)供應。

[具體實施例4APD的正向電流]

圖21顯示具體實施例4 ZnSe-APD的正向電流的測量結果。陽極(p電極)連接一DC源的正極。陰極(n電極)連接一DC源的負極。300 K無照射測量正向電流。水平座標為正向電壓(V)。垂直座標為正向對數電流密度(A/cm²)。正向電壓0.5 V及0.7 V之間，正向電流密度具有對數性能。直虛線為一近似對數線。但是，正向電流密度偏離對數曲線增加超過0.7 V。因數n-藉由調整標準pn正向交叉電流公式

五、發明說明 (51)

$\{\exp(nqV/2kT)-1\}$ 的虛線與近似虛線的交角計算所得，其中 q 為基本電荷， n 為目標因數， V 為正向電壓， k 為 Boltzmann 常數及 T 為絕對溫度。APD 中有充足的正向電流。

[照射下具體實施例4 APD的正向光電流]

圖 22 顯示 300 K 藍光 LED ($\lambda=450$ nm) 照射下具體實施例 4 ZnSe-APD 的正向光電流測量結果。水平座標為施加在 APD 的陽極與陰極之間的正向電壓 V_f (V)。垂直座標為正向標準光電流 (μ A)。0 V 正向電壓容許 -1.93μ A 的光電流反方向流過 pn 接點。光電流係由 LED 照射產生及與 LED 藍光功率成比例增加。 $V_f=0$ 反電流 -1.93μ A 為入射光產生的光電流具有電子及孔對，及內部固有電壓移動電子至 n-層及移動孔至 p-層。

不需要反偏壓，存在 pn-接點的內建電壓(由導電/值帶之差產生)驅動電子向 n-電極及孔向 p-電極。既使如果施加一小於 1.38 V 的小正向偏壓，仍會有約 -1.8μ A 的光電流反向流動。在範圍內，內部的內建電壓勝過施加的正向偏電壓。 $V_f=1.38$ V 的正向偏壓消除內建電壓。如果正向施加電壓為 $V_f=1.56$ V，施加電壓消除內部的內建電壓及光電流消失。如果正向施加電壓 $V_f>1.56$ V，光電流開始正向流動。

[具體實施例4APD的反向暗電流及光電流]

圖 23 顯示具體實施例 4 APD 的反向偏壓暗電流及光電流。周圍溫度為 300 K。水平座標為反向偏電壓 (V) 以一負號表示。垂直座標為正向光電流 (A)。上方的曲線表示暗電流。

五、發明說明 (52)

下面的曲線表示由450 nm波長的藍光LED照射的APD的光電流。最重要為第三區($V < 0$ 及 $I < 0$)中光電流受暗電流之間的差。

反偏壓從0 V至-20 V，暗電流為零。反偏壓-25 V暗電流增加。反偏壓-27 V暗電流急速增加。-27 V為擊穿電壓 V_{bk} 。擊穿電壓為一重要參數用於定義雪崩光二極體。

下面曲線表示由藍LED照射的APD的光電流。一小正偏壓容許一小負光電流，相當圖22。如果施加一負偏壓從0 V至-20 V，光電流約為-4 μ A至-10 μ A。當反偏壓達到約-20 V，光電流開始反方向上升(反偏壓方向)。反偏壓-23 V光電流急速增加。這是一種雪崩放大。因為暗電流也雪崩放大，實質的光電流必須利用放大暗電流取代測量光電流而獲得。圖23中下各的箭頭顯示顯示測量的光電流與暗電流之差。下向箭頭的長度表示實質(淨)光電流。反偏壓必須設定為大於-27 V，即是擊穿電壓 V_{bk} ，的一適用負電壓。一般，APDs在一比擊穿電壓稍低的強力反偏壓下使用。具有-27 V_{bk} 的具體實施例4的ZnSe-APD必須施加-20 V至-25 V反偏壓。

[具體實施例4 ZnSe-APD的量子效率]

圖24顯示具體實施例4的ZnSe-APD的量子效率在300 K測量結果用於具有一反偏壓作為參數的不同波長。用於照射APD的光源為一氙燈。氙燈的紫外線-藍光利用一分光計轉換成單色光。測量的波長範圍從350 nm至500 nm。水平座標為照射光波長。垂直座標為外量子效率。反偏壓為0

五、發明說明 (53)

V, -5 V, -10 V, -15 V, -19 V, -21 V及-25 V從底部至頂部。

無反偏壓，APD在波長為456 nm時，達到最大的20%之量子效率。當波長增加超過456 nm量子效率減少。在波長475 nm量子效率降到零。下降相當於ZnSe的帶隙($\lambda_g=465$ nm)。一般，量子效率在波長小於460 nm緩慢下降。

反偏壓增加量子效率上升。在任何偏壓中，量子效率達到456 nm波長之高峰值。-5 V反偏壓具有25%量子效率。-10 V反偏壓具有29%量子效率。-15 V反偏壓具有37%量子效率。-19 V反偏壓具有51%量子效率。-21 V反偏壓具有62%量子效率。

共同465 nm峰值相當於ZnSe的帶隙。大於-21 V強力反偏壓增加波長比456 nm短的光電流。

-25 V反偏壓稍微低於擊穿電壓-27 V，456 nm的量子效率達207%。比456 nm短的範圍內的量子效率在一寬範圍內振盪其值仍大於207%。有複數個傳導帶。強力反偏壓產生新轉換從值帶至許多較高的傳電帶及量子效率在較高傳導帶邊緣的外表振盪。有時候量子效率上升超過300%。-25 V反偏壓在一寬的波長範圍內增加量子效率至200%。這證明具體實施例4的APD中光電流的雪崩放大。

[具體實施例4的ZnSe-APD的放大率的場關係]

雪崩光二極體的放大率剛好在擊穿電壓 V_{bk} 之前上升。放大率(量子效率)的變化在前節中已作說明作為施加在n電極及p-電極之間的總反偏壓的函數。不過，施加在陽極及陰

五、發明說明 (54)

極之間的總電壓因層厚度及摻雜劑密度的變化而擾動。實際作用在孔及電子的驅動力並不是總反偏壓而是存在耗竭層的局部電場。放大率與局部電場的關係進一步討論。

圖 25 為一曲線表示具體實施例 4 的 ZnSe-APD 的放大率變化作為局部電場的一函數。下面水平座標為電場 $E_n (\times 10^5 \text{ V/cm})$ 。上面水平座標為總反偏壓 $V_b (\text{V})$ 。因為具體實施例 4 具有一有限疊層結構，局部電場 E_n 與總反偏壓 V_b 之間的關係須特別決定如以下說明。當然，不同的疊層結構有不同的 $V_b - E_n$ 關係。

不論是 0 反偏壓， $2.3 \times 10^5 \text{ V/cm}$ 固有局部電場為係由用於平衡 n-層及 p-層的費米能級的導電帶及值帶之間的能差所產生。下面水平座標 E_n 為等距編號。上面水平座標 V_b 為不等距編號。垂直座標為放大率 G 。公式 (16) 證明具體實施例 4 的電場及總偏壓之間的關係，供體密度 $N_d (7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3})$ 及受體密度 $N_a (3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3})$ 。總偏壓 V 為固有偏壓 (約 2.3 V) 及一外部反偏壓 V_b 之和 ($V = V_b + 2.3$)。公式 (16) 重寫為

$$E_n = E_p = 1.6 \times 10^5 \times (V_b + 2.3)^{1/2} \quad (17)$$

公式 (17) 證明上水平座標 (V_b) 及下水平座標 E_n 之間的固定關係， E_n 為圖 25 的 pn-接點的電場。內部電場的增加與施加的反偏壓平方根成正比。在施加反偏壓的開始增加率很小。當反偏壓超過 14 V 相當於 $E_n = 6 \times 10^5 \text{ V/cm}$ ，放大率開始急速增加。電場為 $7 \times 10^5 \text{ V/cm}$ 放大率 $G = 2$ 。電場為 8×10^5

五、發明說明 (55)

V/cm放大率增加 $G=8$ 。電場為 8.3×10^5 V/cm，放大率 G 急速增加至最初值1的50倍($G_{\max}=50$)。電場 8.3×10^5 V/cm的高增益如此($G_{\max}=50$)證明具體實施例4的作用為一雪崩光二極體。 8.3×10^5 V/cm電場相當於27 V的反偏壓，即是擊穿電壓的極限。

如果具體實施例4的雪崩PD的疊層結構係利用前述CVT方法如圖6及7及MBE方法如圖8製造，其生長溫度為 200°C 至 380°C 。6/2組體積率(Se/Zn, S/Zn, 等)為1至5。生長速度為 $0.1 \mu\text{m}/\text{H}$ 至 $1 \mu\text{m}/\text{H}$ 。具體實施例4依序生長一20 nm的n-ZnSe緩衝層，一1200 nm的n-ZnSe層，一100 nm的p-ZnSe層、一14.5 nm的 $(\text{ZnTe}/\text{ZnSe})^m$ 超晶格電極及一20 nm的p-ZnTe層於位於MBE裝置內的一n-ZnSe基板上面。

ZnSe外延晶圓上面的p-ZnTe接觸層上面形成一金(Au)製成的p-電極。p-電極為一小點或一環用於確保一寬孔徑以容許充分的入射光射入。一In製成的n-型電極在n-ZnSe基板底部上面形成，然後，外延ZnSe晶圓沿縱向及橫向劃線並切割成個別的APD晶片。邊上露出pn-接點是大瑕疵不能施加反偏壓。晶片的上部的邊蝕刻成台面形狀(如圖19所示)。表7表示邊蝕刻成台面用的蝕刻劑成分及蝕刻條件。

五、發明說明 (56)

[表 7] 蝕刻劑及蝕刻條件

硫酸及過氧化氫蝕刻劑	
硫酸(H ₂ SO ₄)	5
過氧化氫(H ₂ O ₂)	1
純水(H ₂ O)	1
蝕刻溫度	60°C
蝕刻率	2.0 μm/min

APD晶片的蝕刻成台面的邊塗抹一層絕緣膜，如，一Al₂O₃膜，一SiO₂膜，一HfO₂膜，一SiN膜，一TiO₂膜，或一組的膜。pn-接點由絕緣保護膜完全保護。保護pn-接點能使強力反偏壓在APD內造成寬耗竭層。

n-電極向下將台面蝕刻及邊塗保護膜的APD晶片固定在具有導線的封裝上。頂部p-電極利用一電線連結一導線。製造完成的APD使用套筒固定透鏡及使用蓋密封封裝。APD的量子效率，放大率及其他性質先前已經說明。

[具體實施例5(ZnMgSSe/ZnSSe;圖26)]

具體實施例4利用ZnSe作為感應層(p, n-層)具有稍微狹窄的帶隙(2.65 eV; 465 nm)。因此，具體實施例4具有短波長光的感光度缺乏的問題。更換較短波長感光度範圍需要包括Mg及S分別取代部份的Zn及Se。

具體實施例5的目標在於製造一種APD與具體實施例4比較具有充分的短波長感光度。具體實施例5使用Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}為p層及ZnS_ySe_{1-y}為n-層以取代ZnSe。本發明的混合

五、發明說明 (57)

物S的比率 y 及混合物Mg的比率 x 為0至0.8。比率 x 及 y 的選擇必須滿足晶格配合ZnSe基板的條件。例如， $x=0.1$ 及 $y=0.2$ 較適當。利用各層選擇 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 以擴大帶隙。由於帶隙增大感光度範圍可擴大至近紫外線區。圖26顯示具體實施例5的疊層結構從頂部至底部。

Au-Pt-Pd電極(環型p-電極)

SiO₂保護/抗反射層

p-ZnTe接觸層

p-ZnSe/ZnTe SLE超晶格電極

p-Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}層

n-ZnS_ySe_{1-y}層

n-ZnSe緩衝層

In-電極(n-電極)

如前述，在p-層及n-層中形成耗竭層。因為n-層摻雜較少，n耗竭層比p耗竭層較厚。p-耗竭層($Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$)及n-耗竭層(ZnS_ySe_{1-y})兩者都吸收入射光。但是，n-耗竭層吸收的光比p-耗竭層多許多。另外的目標為使用 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 作為p-層以減少p-層吸收，增加到達n-耗竭層的光功率，及提高感光度。具體實施例5的其他結構與具體實施例4相似。具體實施例5的晶片的邊也蝕刻成台面形狀。入射光經過一由環型p-電極包圍的孔徑射入APD。環型p-電極以外都覆蓋SiO₂保護膜。經確認具體實施例5的APD具有充分的近紫外線光的感光度。

四、中文發明摘要 (發明之名稱: $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 梢式光二極體和 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 雪崩光二極體)

本發明揭示一種具有小暗電流、高可靠度及長壽命的藍-紫-近紫外線梢式光二極體。該梢式光二極體具有一金屬 n-電極、一 n-ZnSe 單結晶基板、一選擇性添加 n-ZnSe 緩衝層、一 n- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層、一 i- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層、一 p- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層、一 p-(ZnTe/ZnSe)^m SLE、一 p-ZnTe 接觸層、一選擇性提供的抗反射膜及一金屬 p-電極。

一種具有小暗電流、高可靠度及長壽命的藍-紫-近紫外線雪崩光二極體。雪崩光二極體具有一金屬 n-電極、一 n-ZnSe 單結晶基板、一選擇性添加 n-ZnSe 緩衝層、一 n- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層、一 i- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層、一 p- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層、一 p-(ZnTe/ZnSe)^m SLE、一 p-ZnTe 接觸層、一選擇性提供的抗反射膜及一金屬 p-電極。層疊結構的上面蝕刻成一平頂形狀及塗抹絕緣膜。

$Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ PIN-PHOTODIODE AND
英文發明摘要 (發明之名稱: $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ AVALANCHE-PHOTODIODE)

A blue-violet-near-ultraviolet pin-photodiode with small dark current, high reliability and long lifetime. The pin-photodiode has a metallic n-electrode, a n-ZnSe single crystal substrate, an optionally added n-ZnSe buffer layer, an n- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ layer, an i- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ layer, a p- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ layer, a p-(ZnTe/ZnSe)^m SLE, a p-ZnTe contact layer, an optionally provided antireflection film and a metallic p-electrode.

A blue-violet-near-ultraviolet avalanche photodiode with small dark current, high reliability and long lifetime. The avalanche photodiode has a metallic n-electrode, a n-ZnSe single crystal substrate, an optionally added n-ZnSe buffer layer, an n- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ layer, an i- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ layer, a p- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ layer, a p-(ZnTe/ZnSe)^m SLE, a p-ZnTe contact layer, an optionally provided antireflection film and a metallic p-electrode. Upper sides of the layered structure are etched into a mesa-shape and coated with insulating films.

陸、(一)、本案指定代表圖為：第4圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

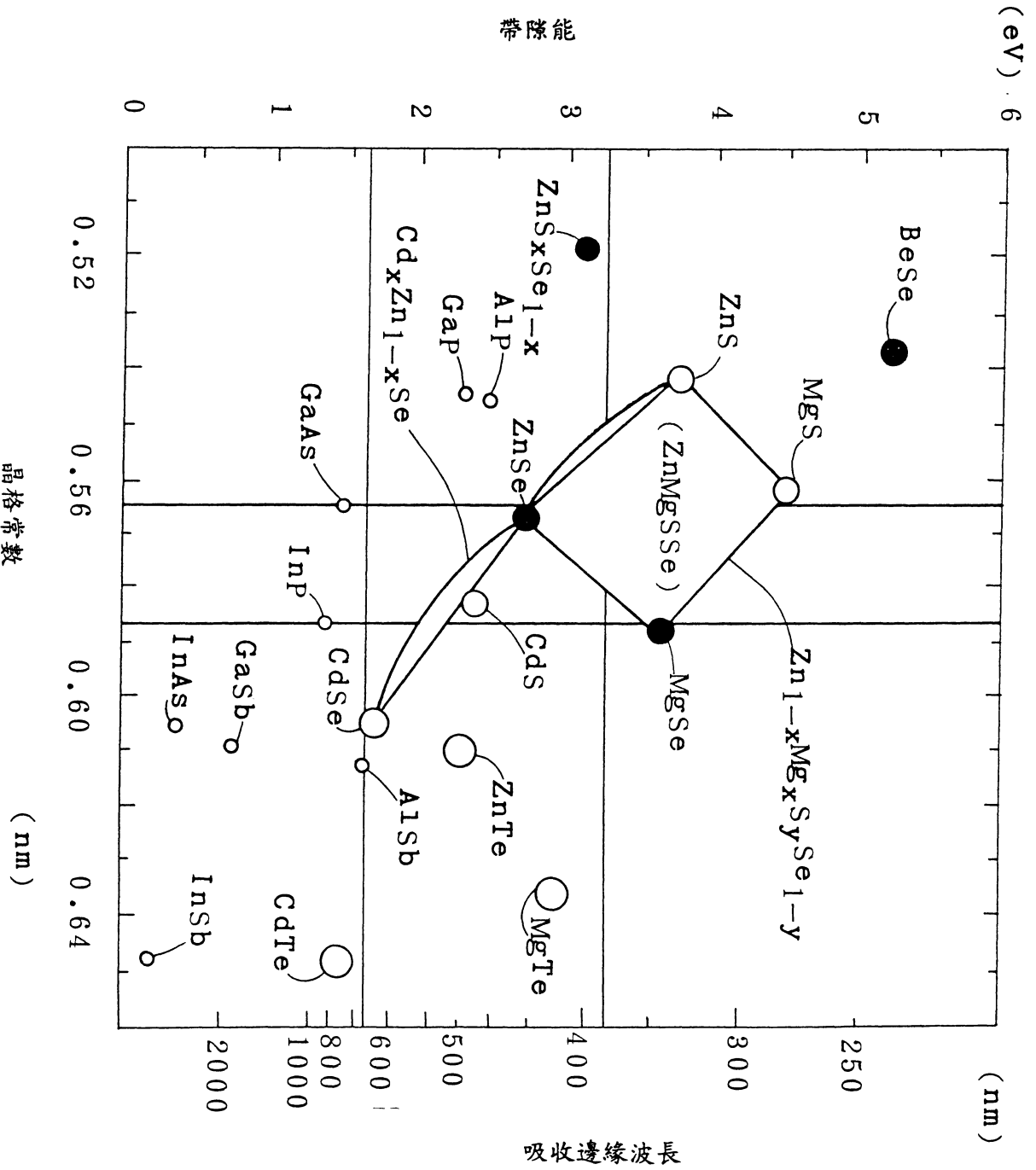


圖 1

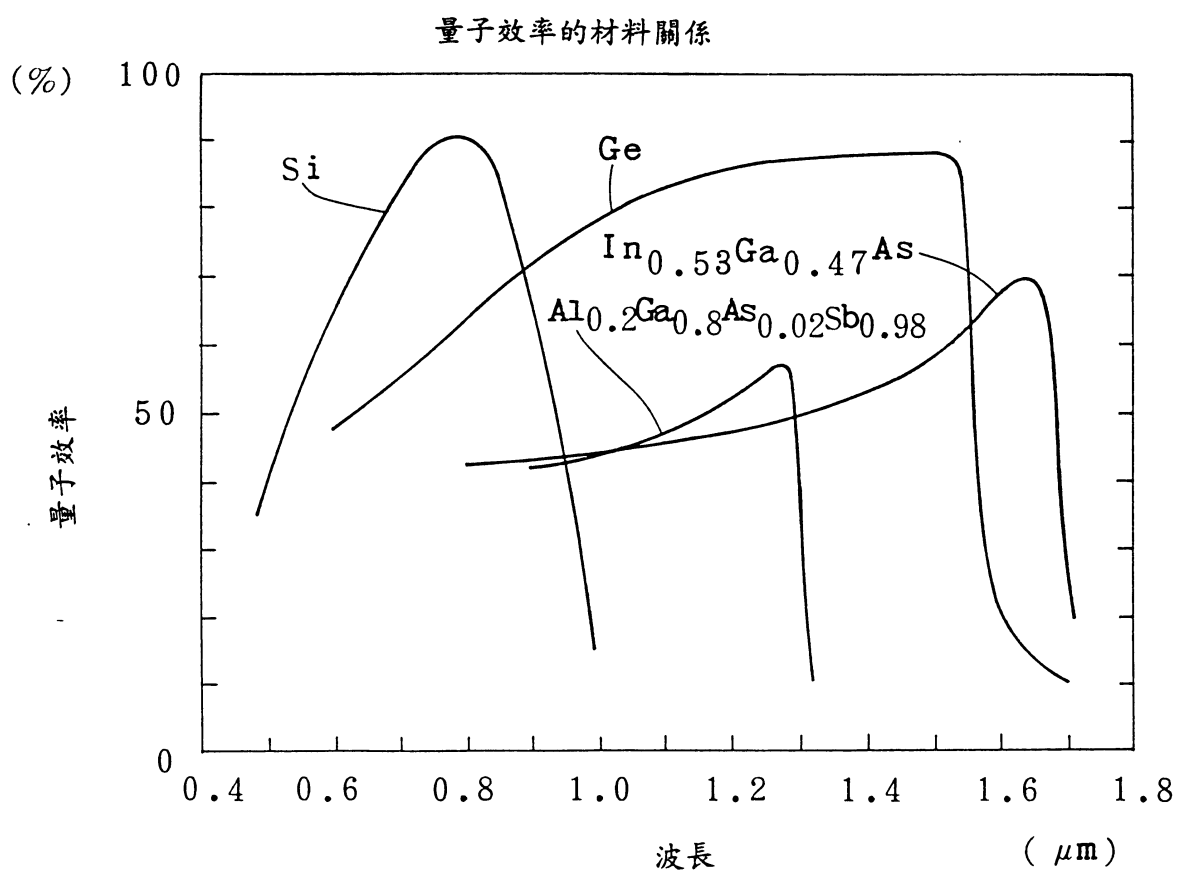


圖2

短波長區的量子效率

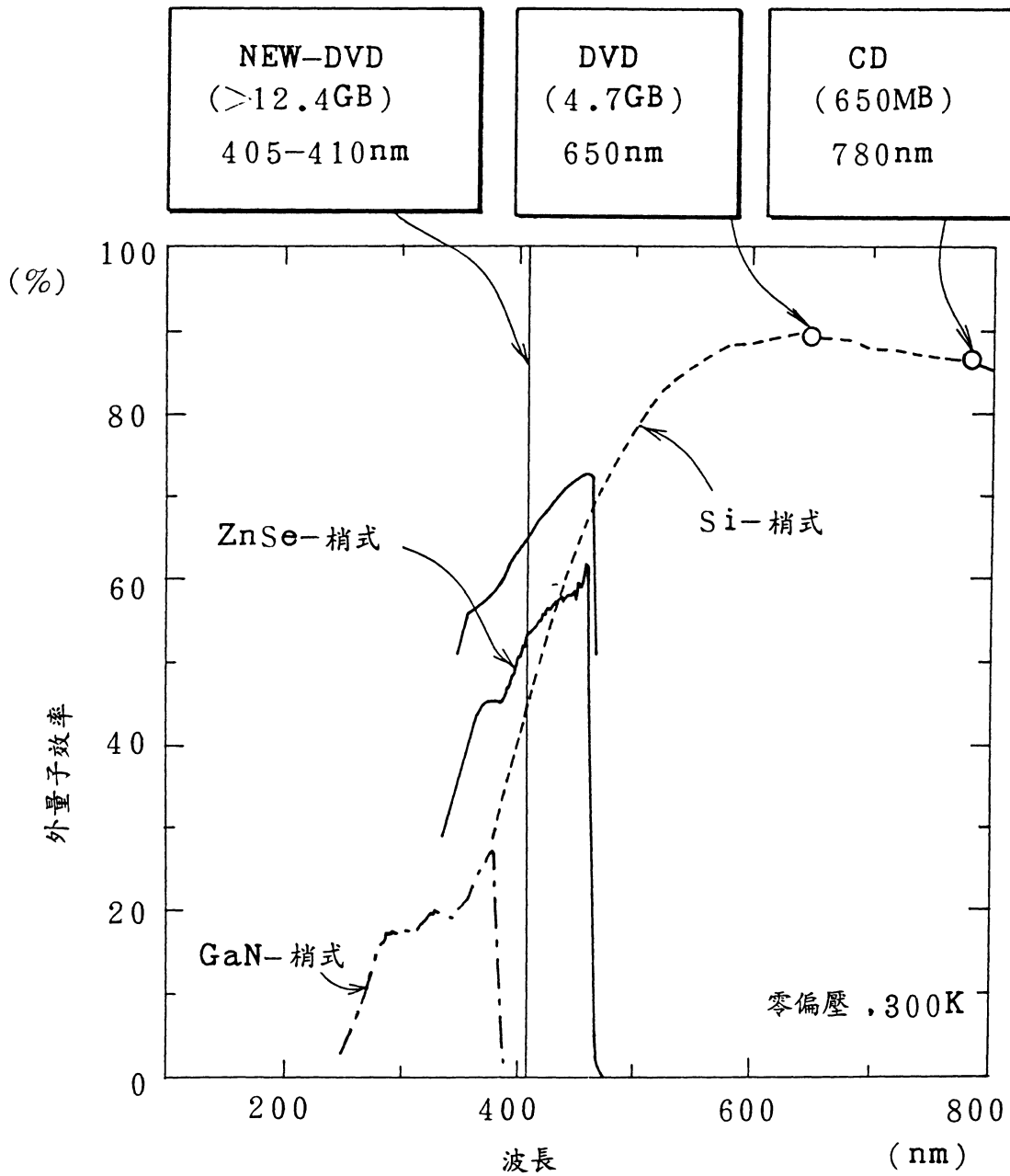


圖3

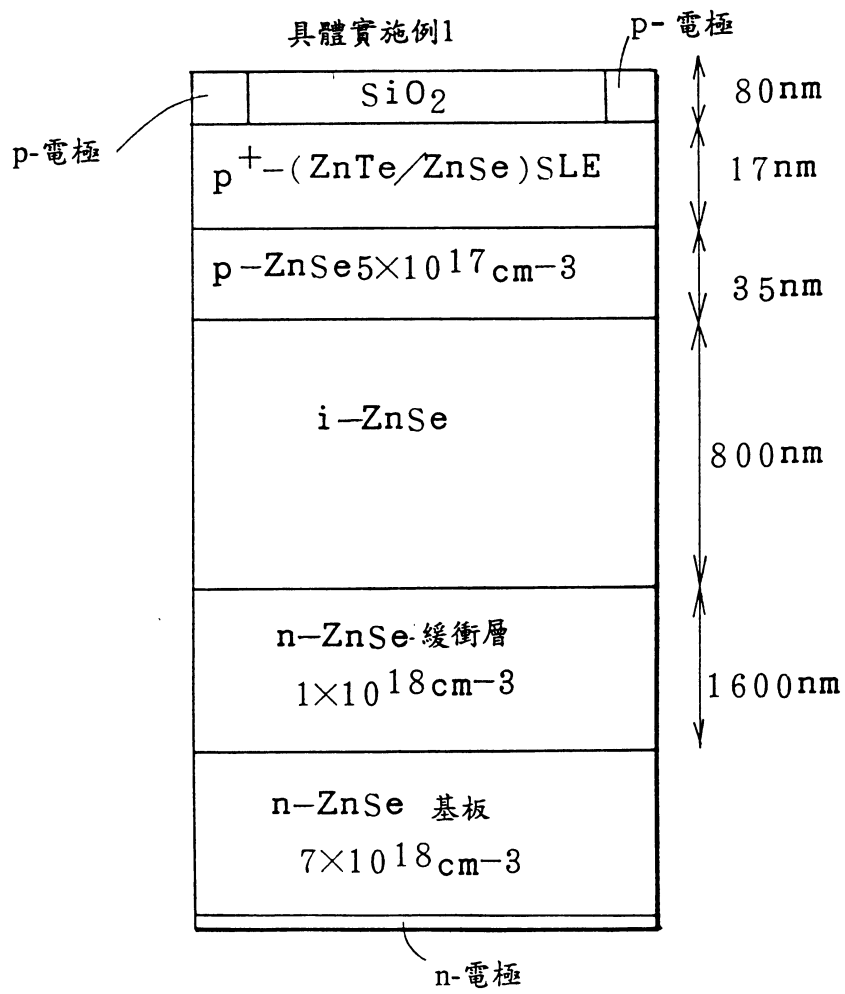


圖4

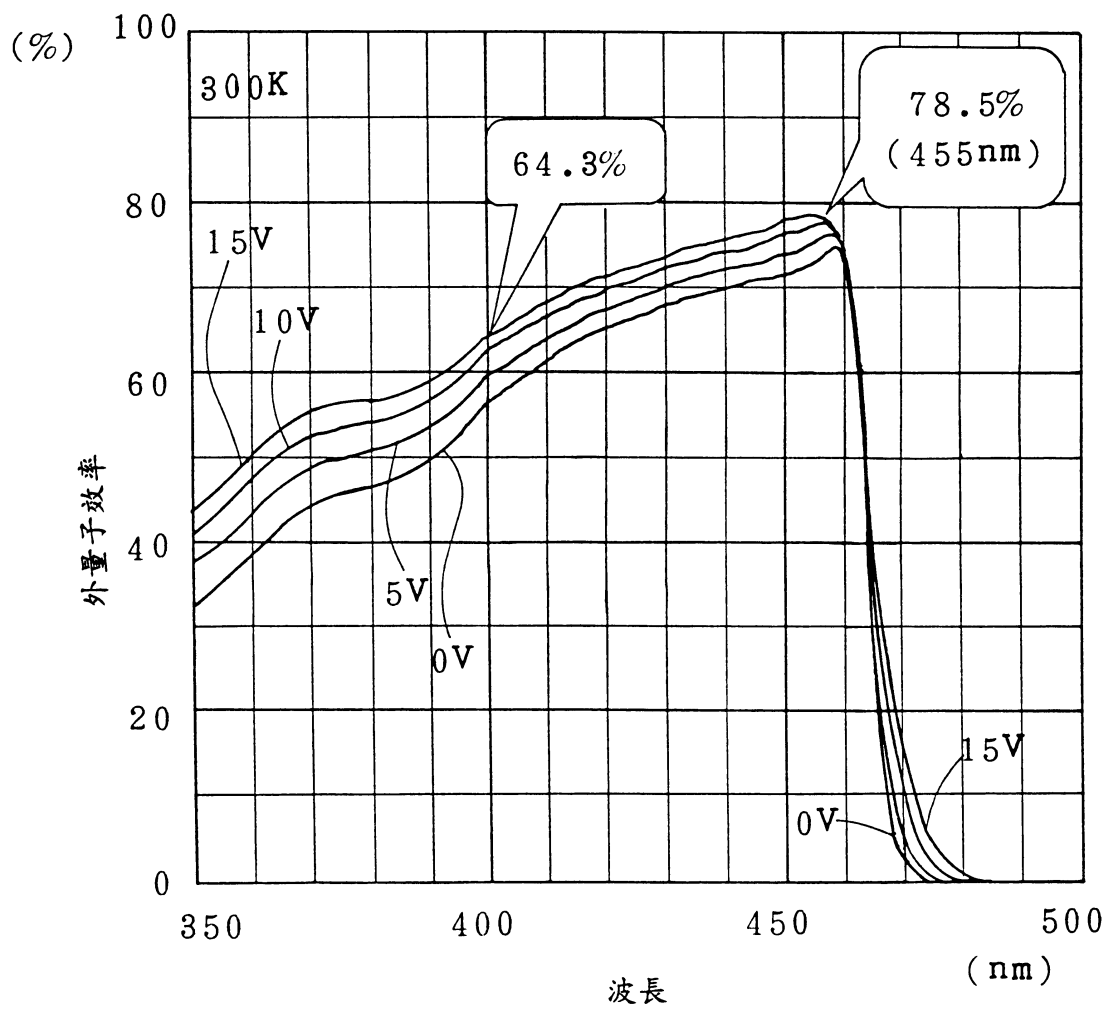


圖5

化學蒸汽輸送法

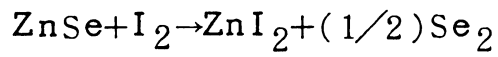
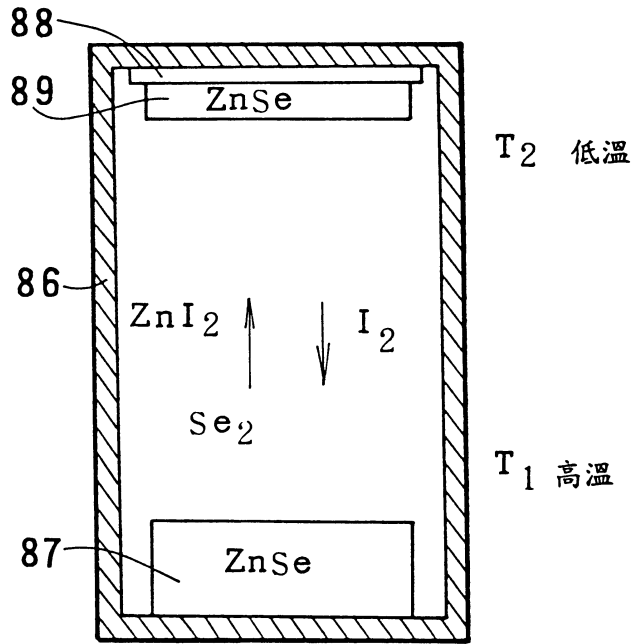
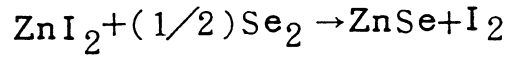
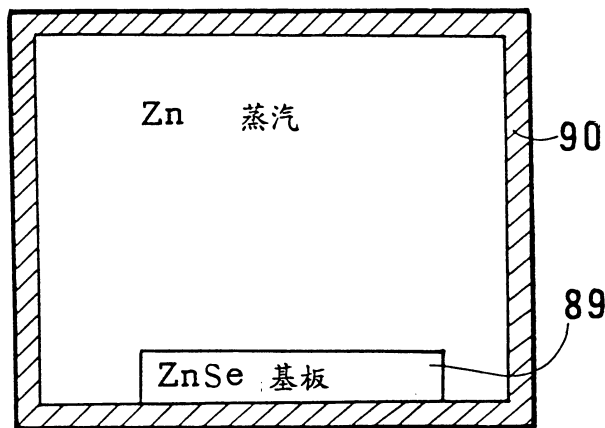


圖6

熱處理



— 1000°C
 50 H
 冷卻 — 60°C/min

圖7

分子束外延生長裝置

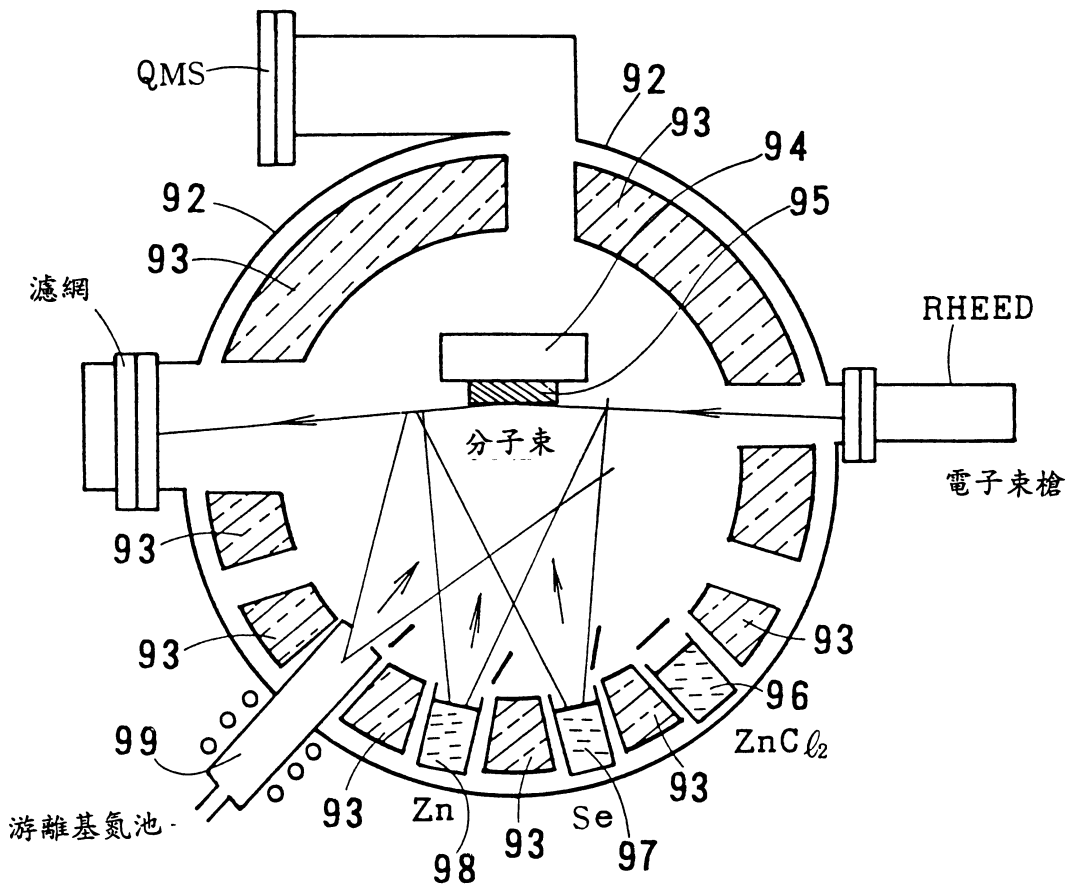


圖8

外量子效率分佈
 442nm (He-Cd)
 $\phi=0.2\text{mm}$

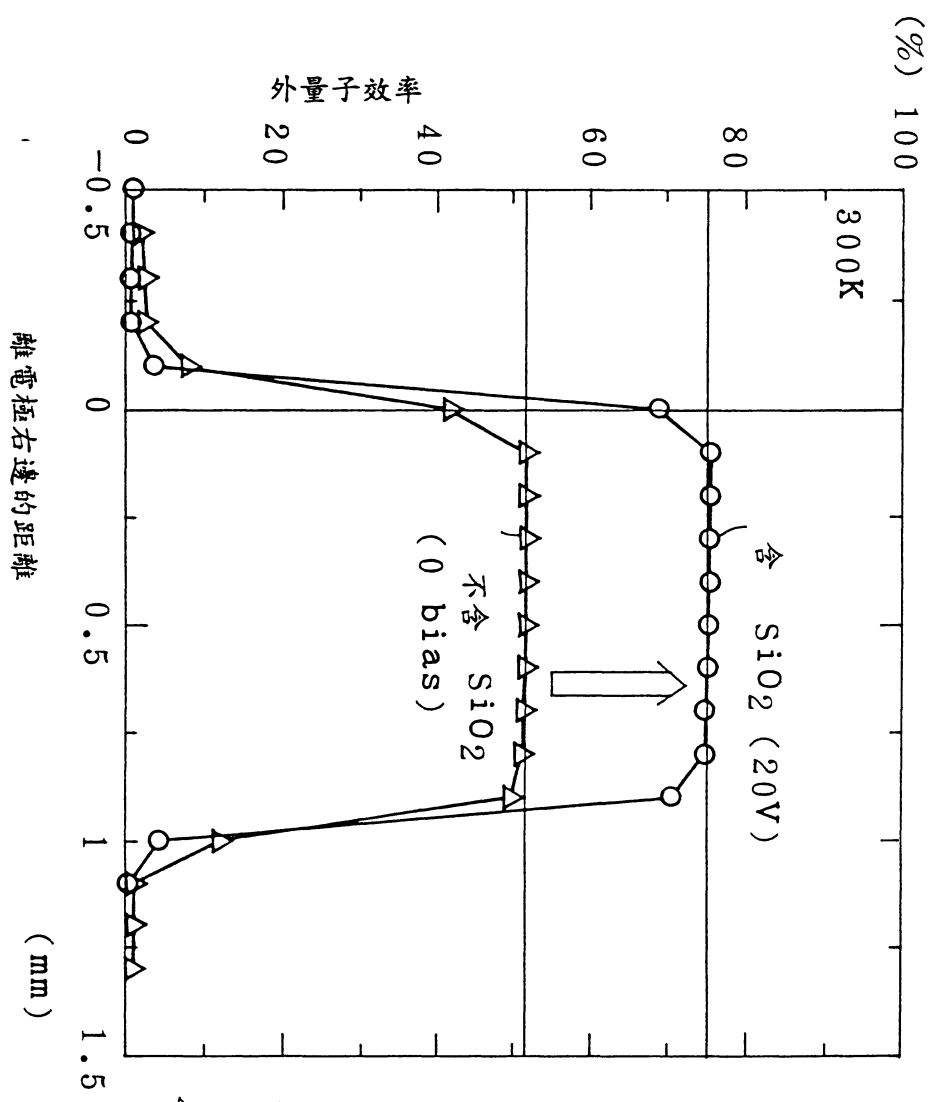


圖 10

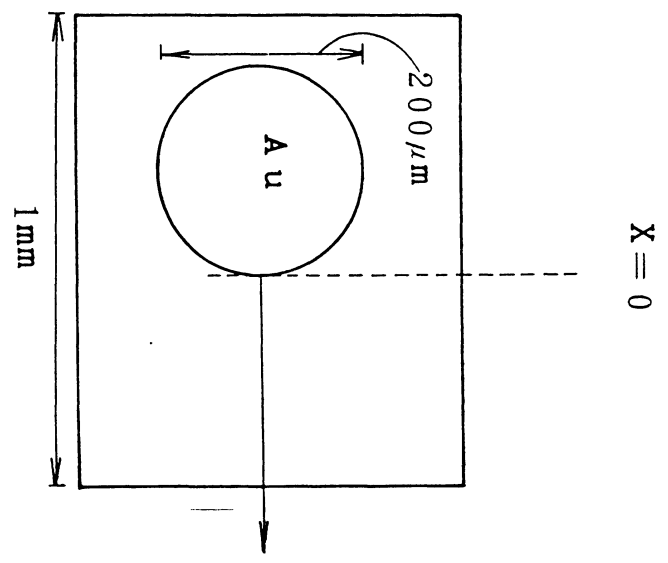


圖 9

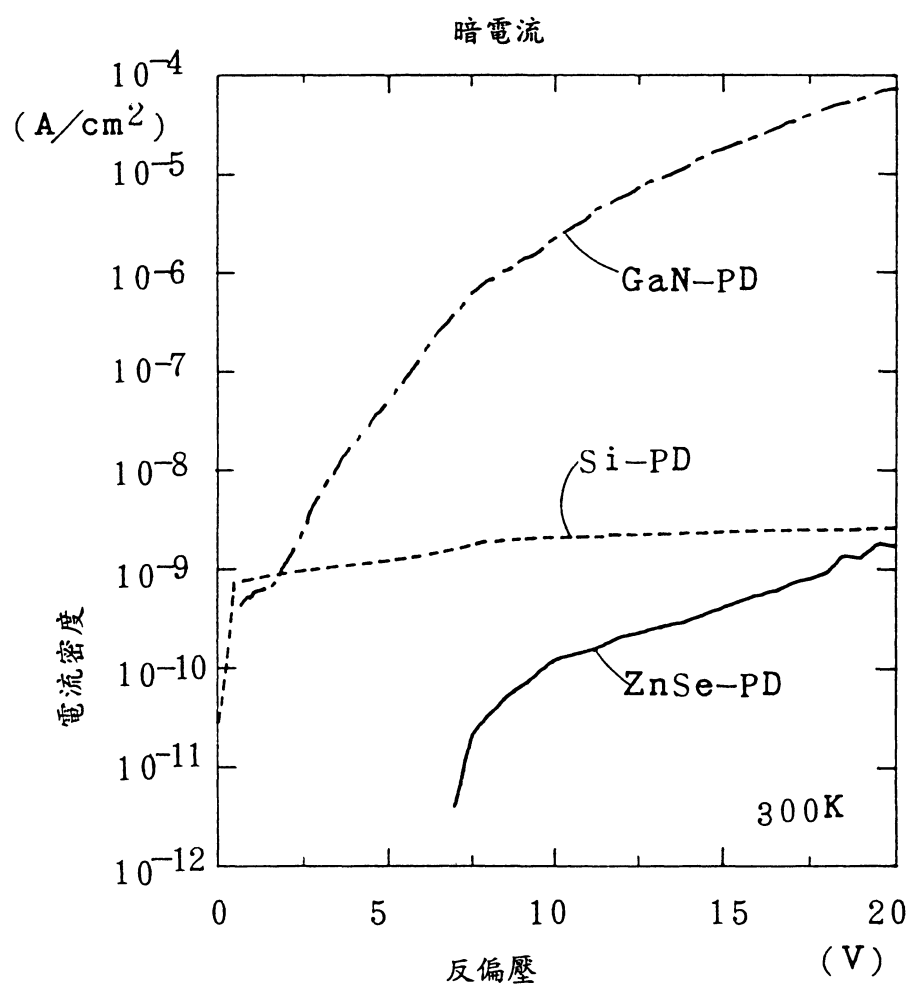


圖11

ZnSe 稍式光二極體老化試驗

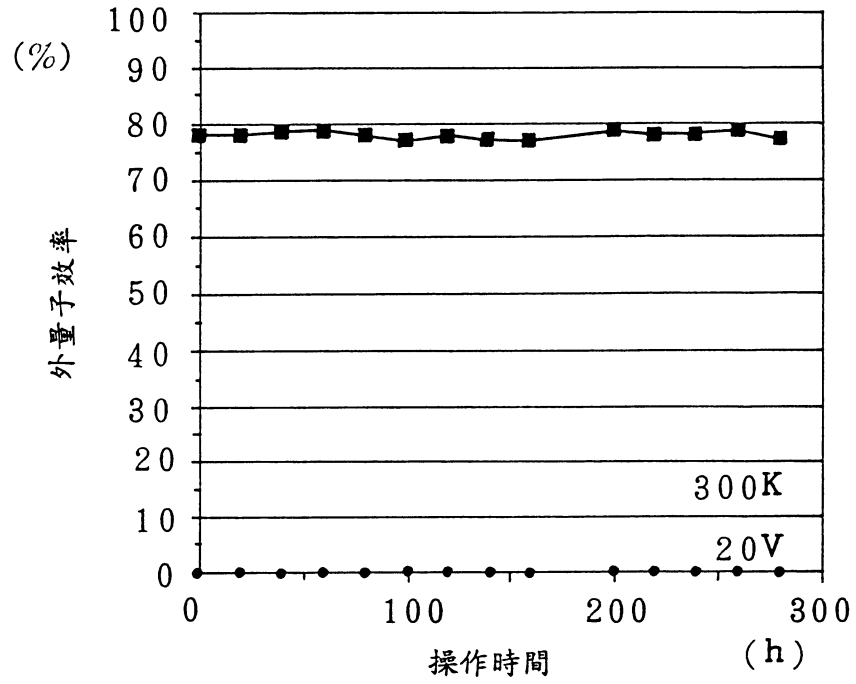


圖 12

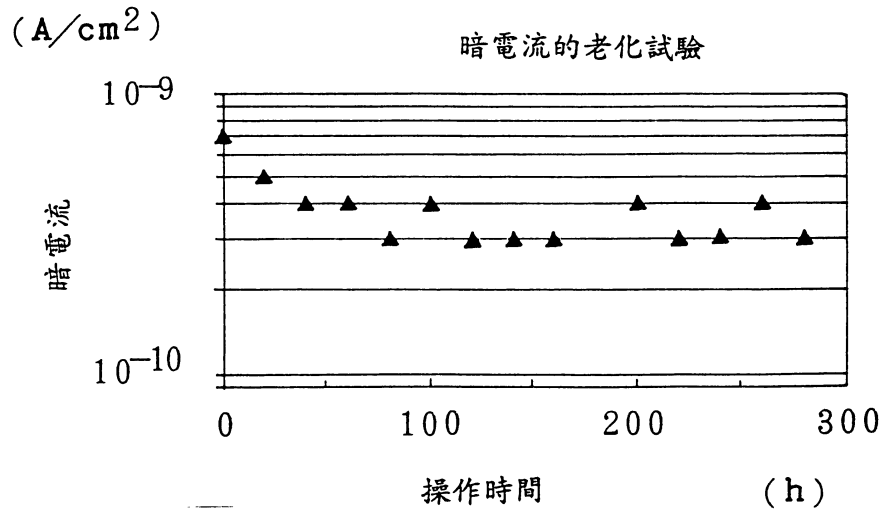


圖 13

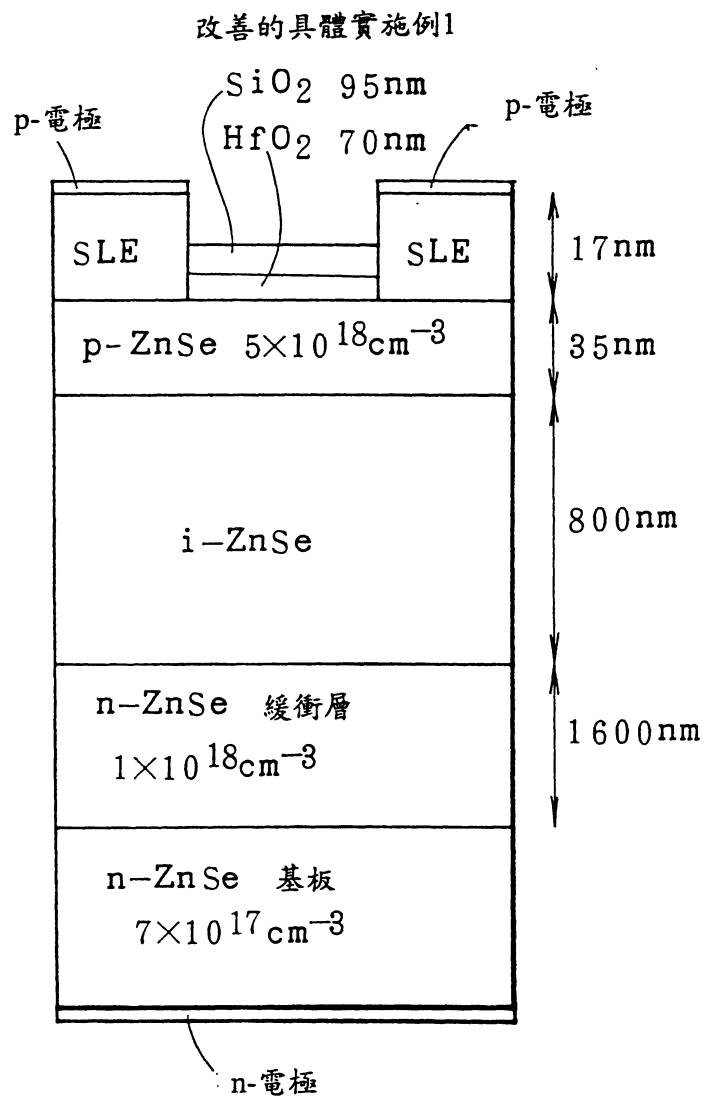


圖14

具體實施例2

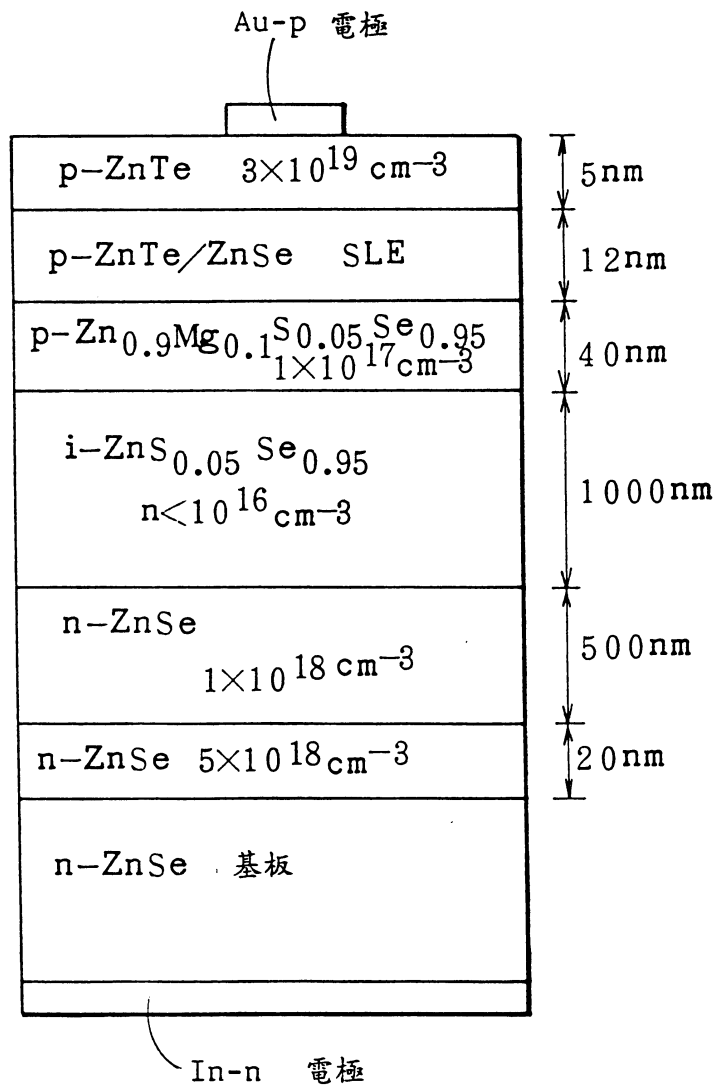


圖15

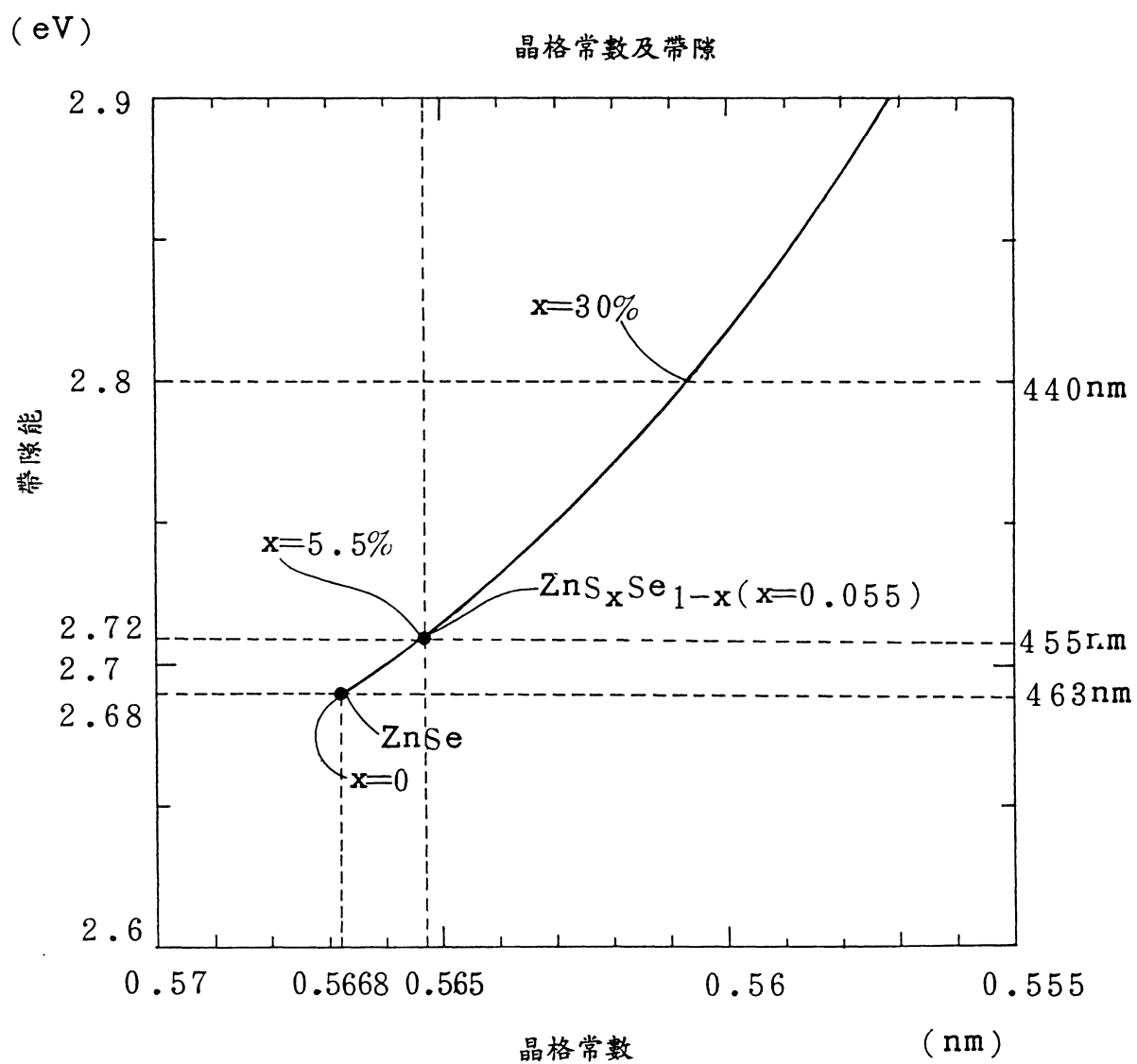


圖16

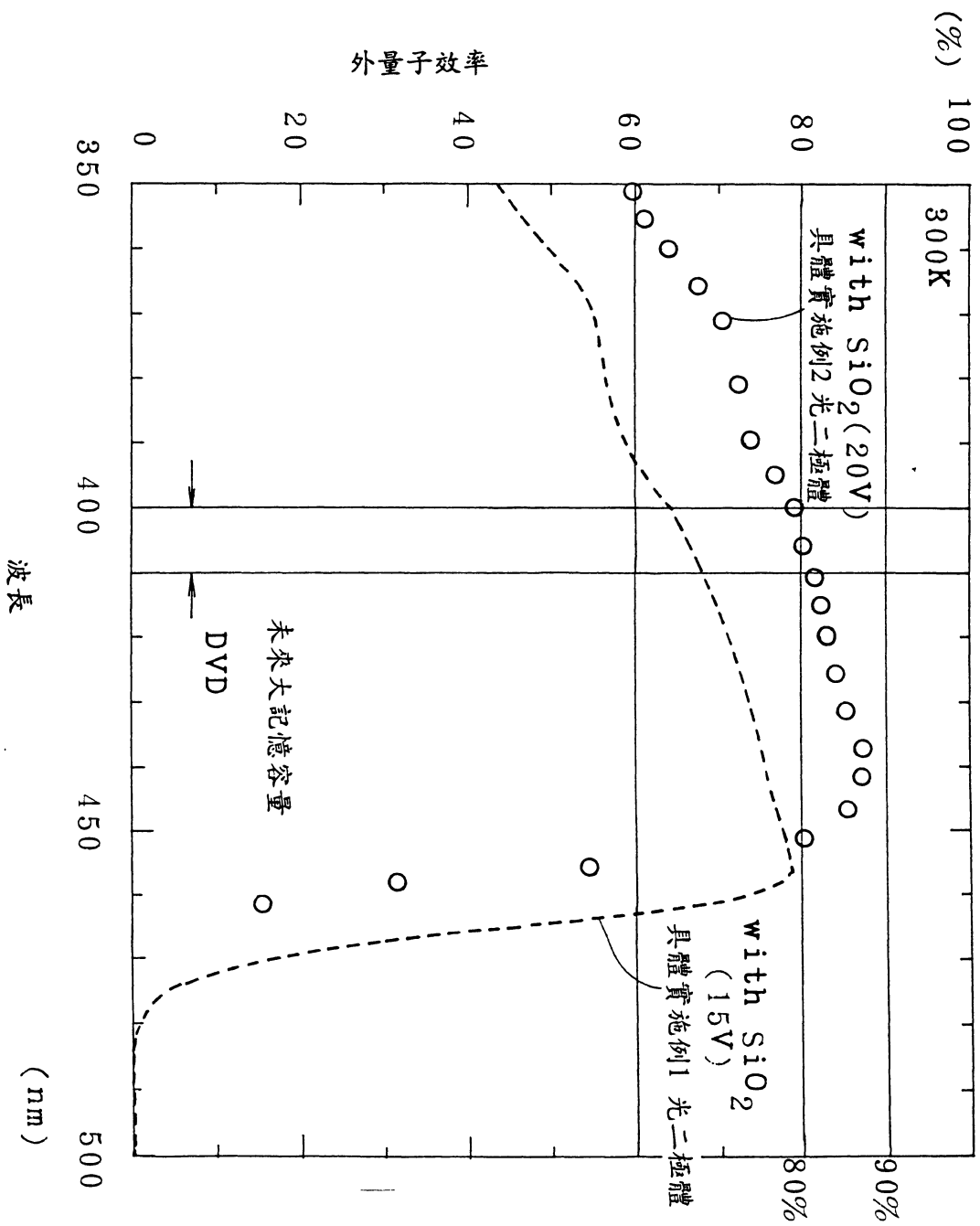


圖 17

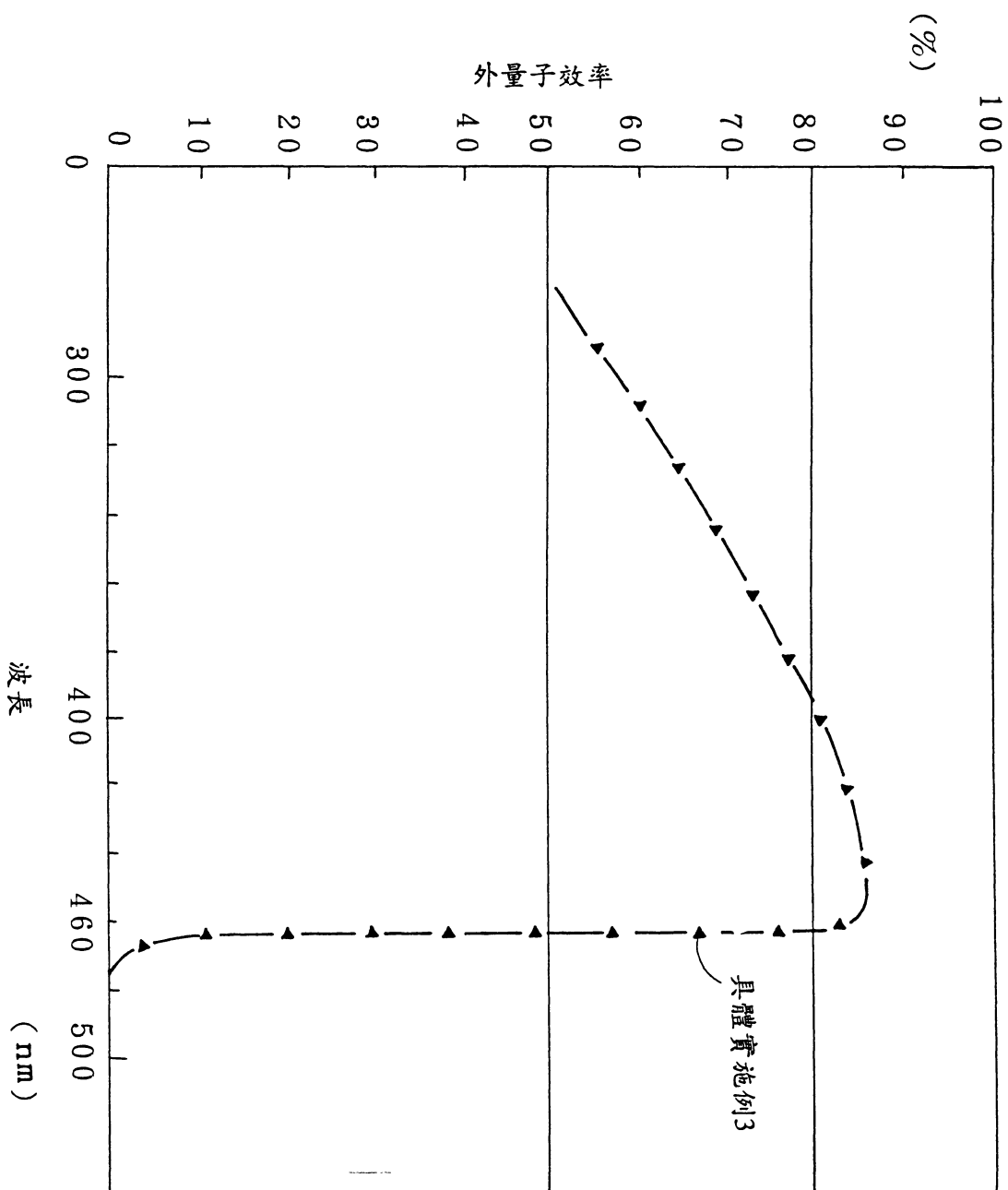


圖18

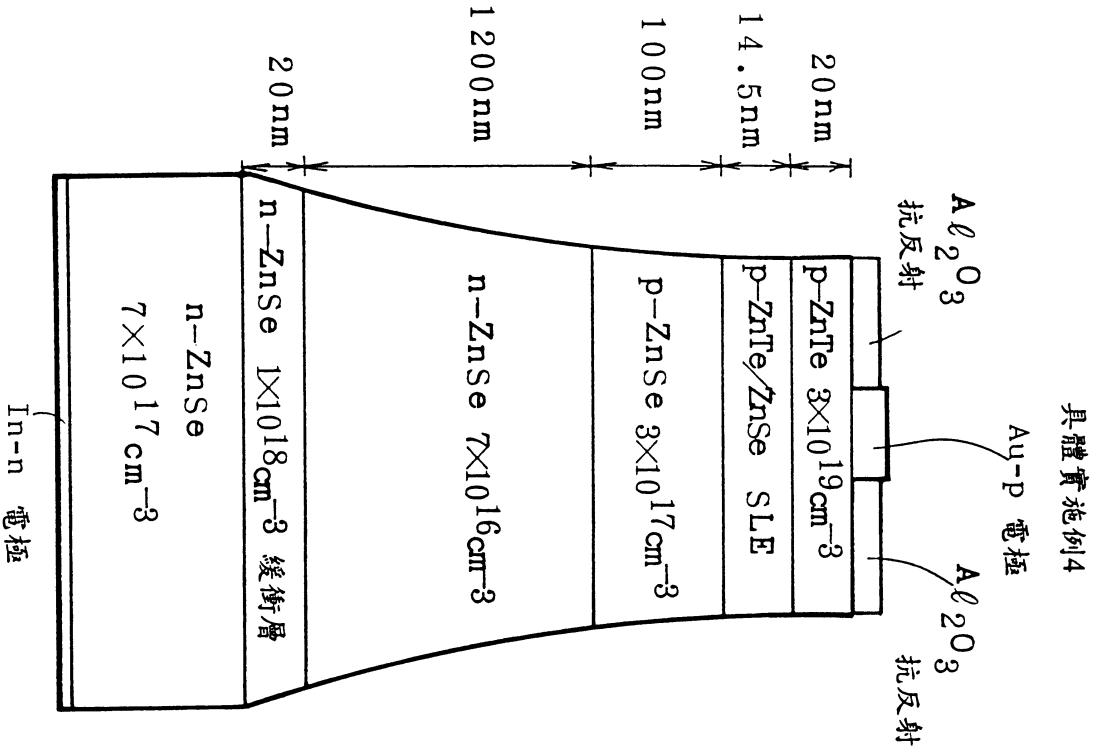


圖 19

超晶格
電極結構
MQW (SLE)

p-ZnSe 2nm
p-ZnTe 1.5nm
p-ZnSe 2nm
p-ZnTe 1.2nm
p-ZnSe 2nm
p-ZnTe 0.9nm
p-ZnSe 2nm
p-ZnTe 0.6nm
p-ZnSe 2nm
p-ZnTe 0.3nm

圖 20

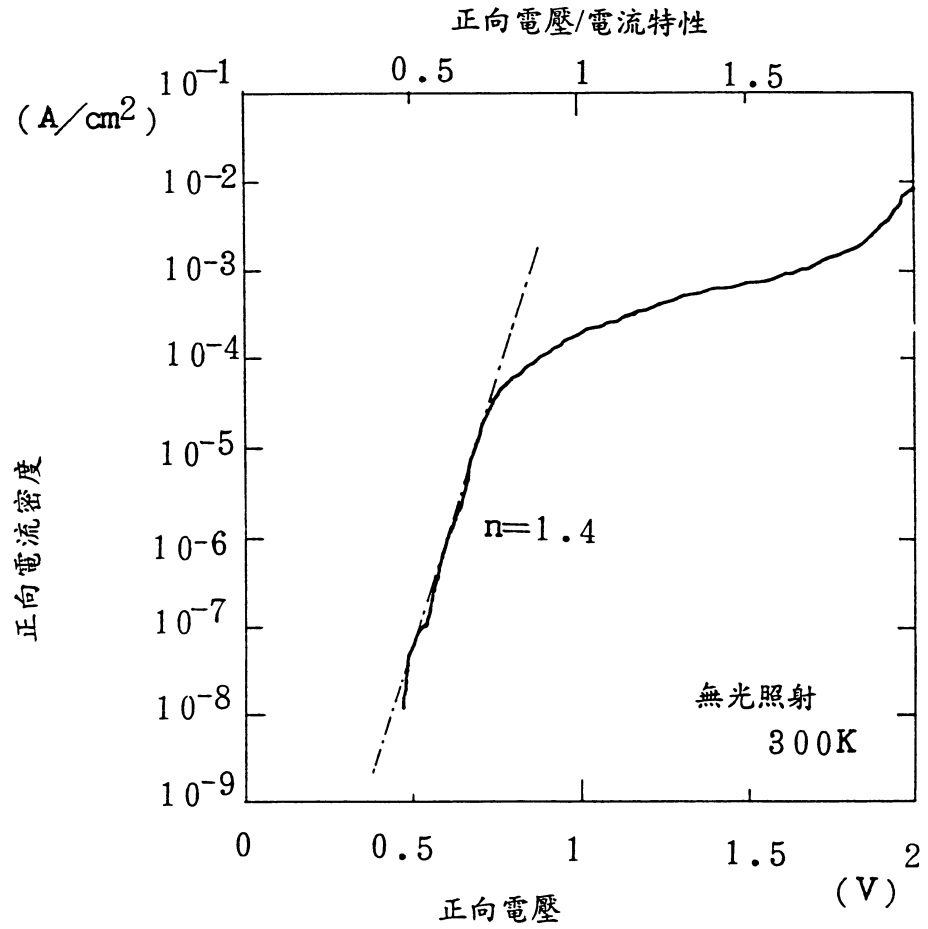


圖21

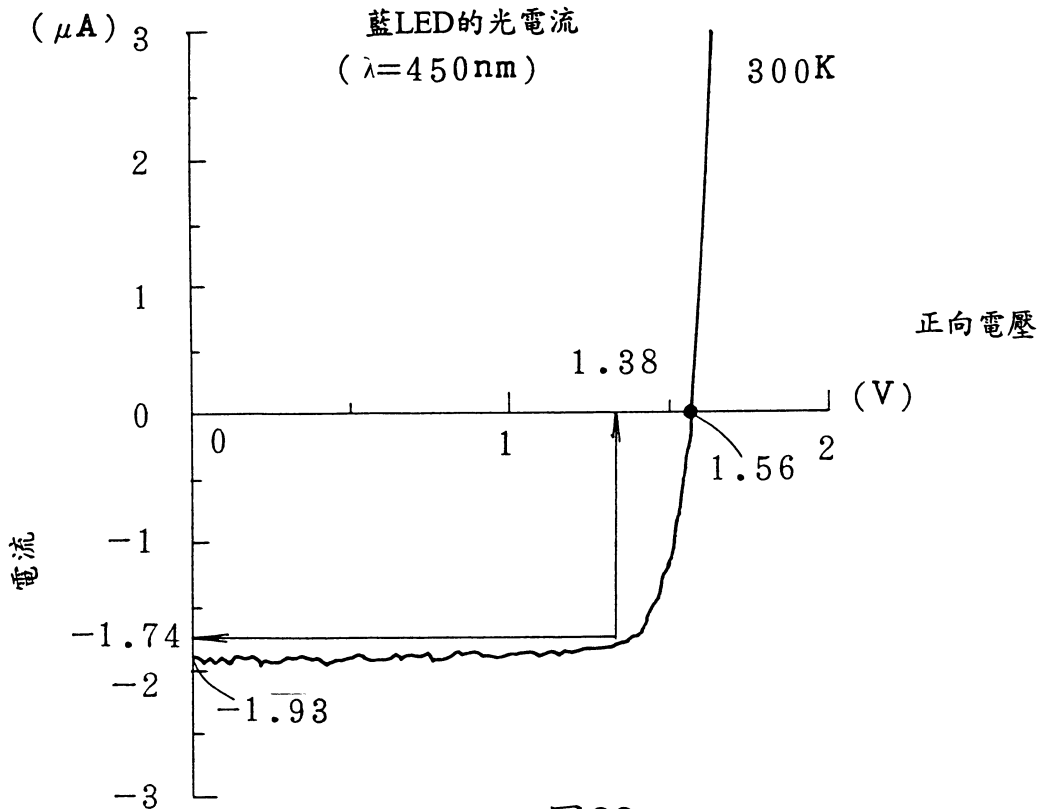


圖22

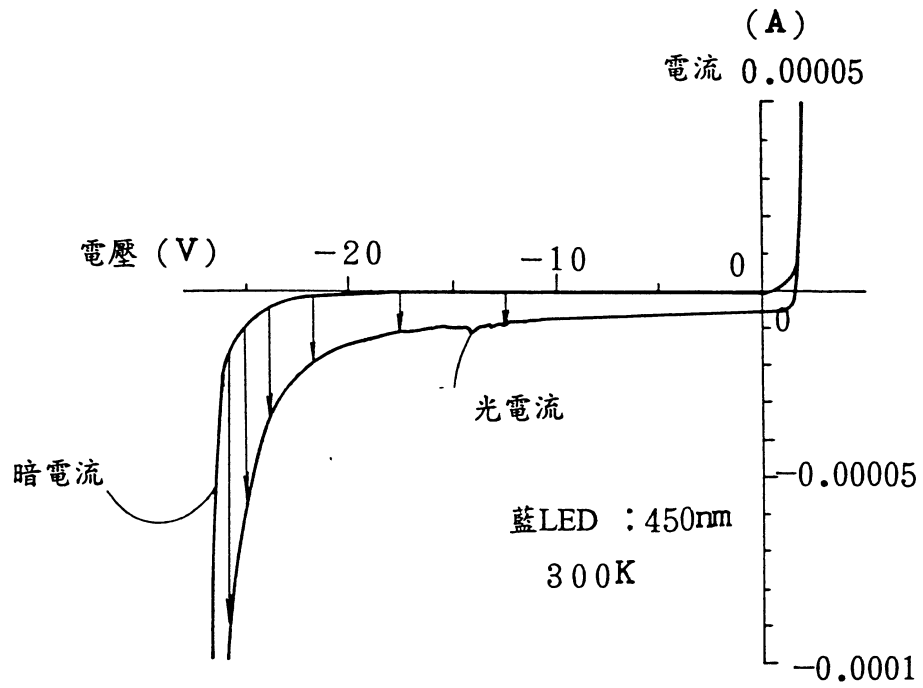


圖23

外量子效率

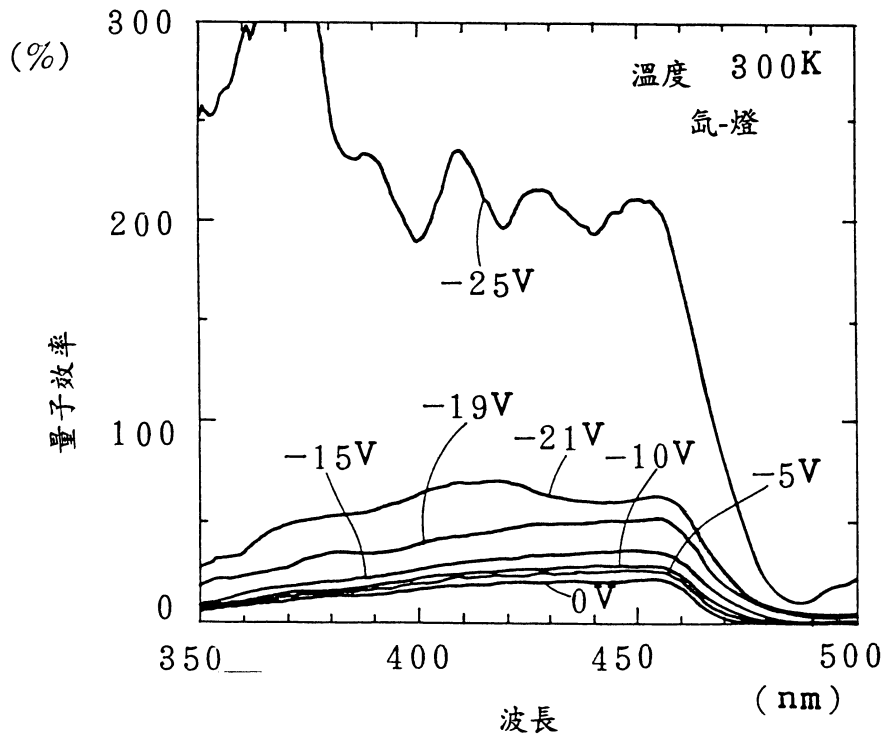


圖24

光電流放大率的電場關係(G)
反偏壓

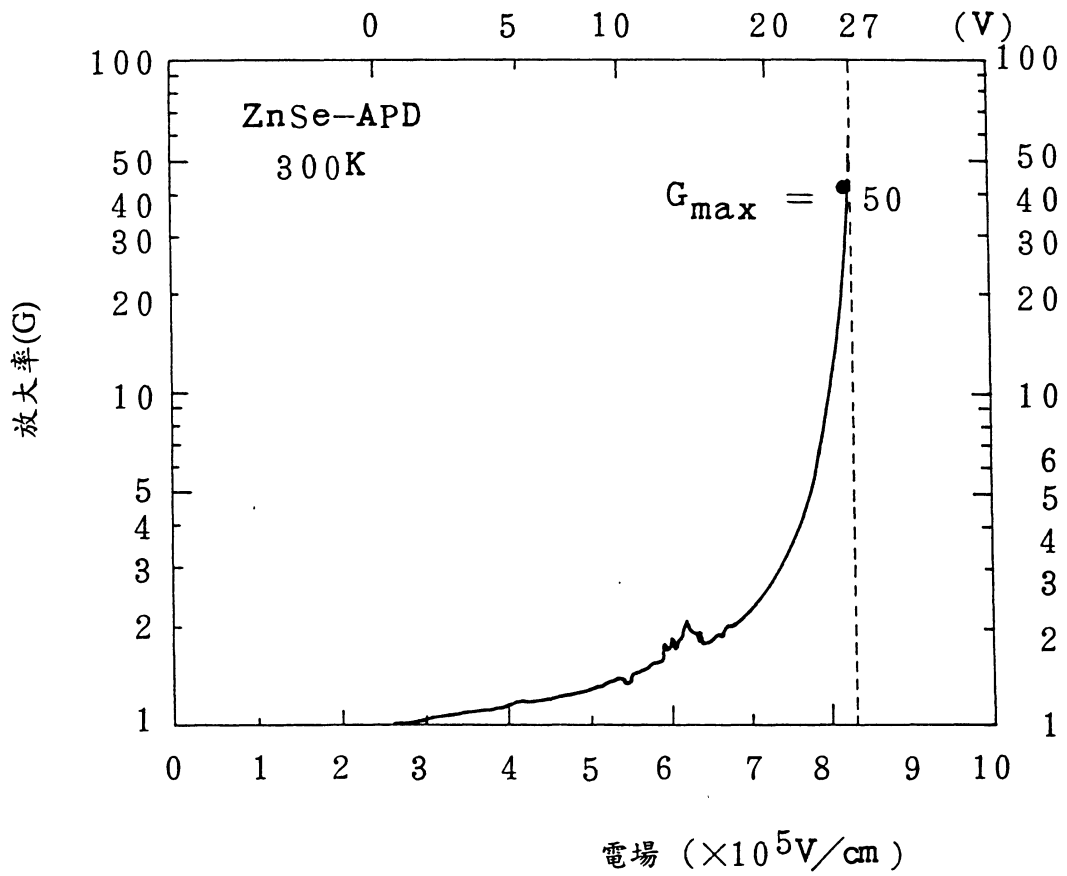
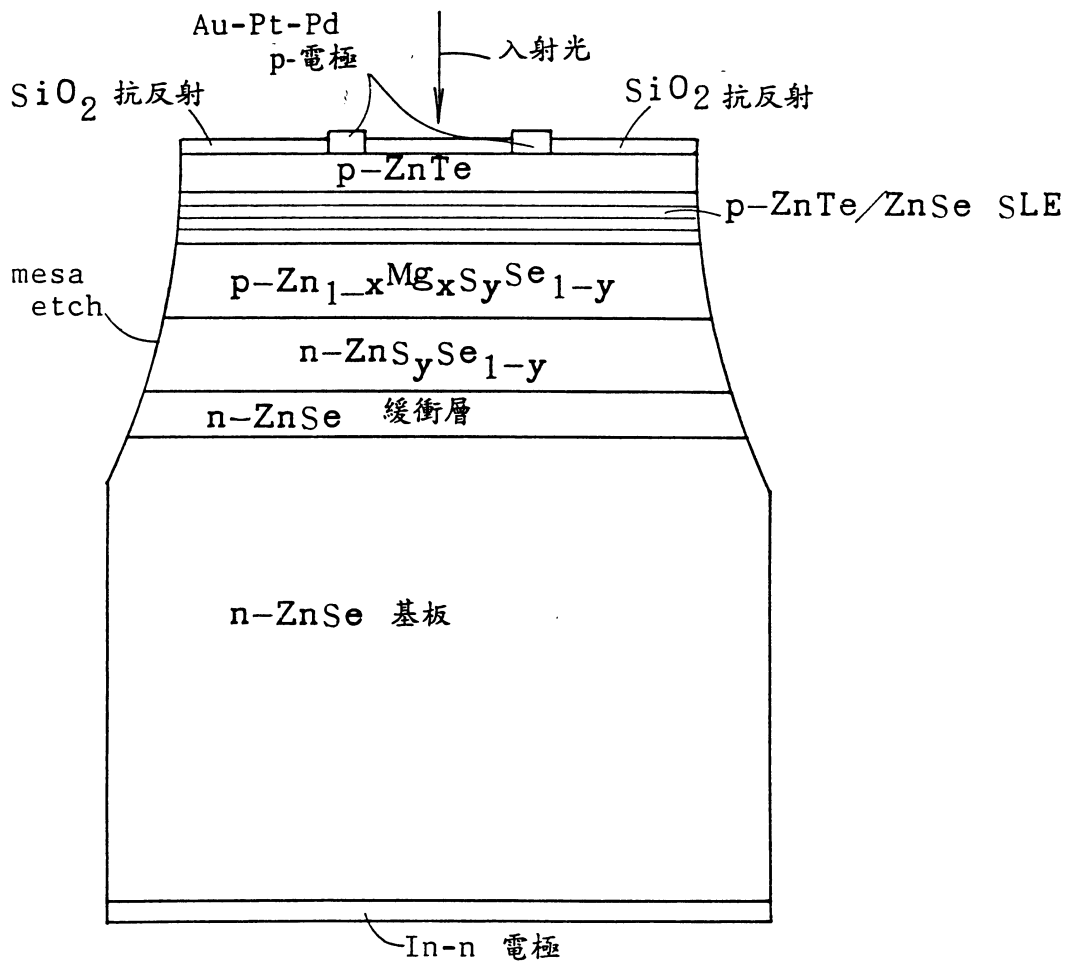


圖25



具體實施例5

圖26

六、申請專利範圍

1. 一種 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 肖式光二極體，包括：
 - n-ZnSe單結晶基板；
 - n- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ ($0 \leq x \leq 0.8; 0 \leq y \leq 0.8$)層，其直接在n-ZnSe基板上或經由一堆疊在n-ZnSe基板上的n-ZnSe緩衝層外延生長；
 - i- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ ($0 \leq x \leq 0.8; 0 \leq y \leq 0.8$)層，其外延生長在n- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層上面；
 - p- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ ($0 \leq x \leq 0.8; 0 \leq y \leq 0.8$)層，其具有一帶隙等於或比i- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層的帶隙較寬的帶隙；
 - p-(ZnTe/ZnSe)^m超晶格電極，其由p-ZnTe薄膜及p-ZnSe薄膜交替堆疊形成；
 - 金屬p-電極，其在p-(ZnTe/ZnSe)^m超晶格電極上面形成；及
 - 金屬n-電極，其在n-ZnSe基板底部上面形成。
2. 如申請專利範圍第1項之 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 肖式光二極體，其中一n-ZnSe緩衝層在n-ZnSe基板及n- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層之間形成。
3. 如申請專利範圍第2項之 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 肖式光二極體，其中i- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層具有雜質濃度小於 10^{16} cm^{-3} 。
4. 如申請專利範圍第3項之 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 肖式光二極體，其中n- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層為一n-ZnSe層不含Mg及S($x=0, y=0$)，i- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層為一i-ZnSe層不含Mg及S($x=0, y=0$)，及p- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層為一p-ZnSe層不含Mg及S($x=0, y=0$)。

六、申請專利範圍

5. 如申請專利範圍第4項之 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 梢式光二極體，其中波長460 nm及400 nm之間的光的外量子效率大於60%。
6. 如申請專利範圍第3項之 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 梢式光二極體，其中n- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層為一n-ZnSe層不含Mg及S($x=0, y=0$)，i- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層為一n- ZnS_ySe_{1-y} 層不含Mg($x=0$)，及p- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層為含Mg及S($0 < x \leq 0.8; 0 < y \leq 0.8$)之層，並作為一窗層。
7. 如申請專利範圍第6項之 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 梢式光二極體，其中波長460 nm及300 nm之間的光的外量子效率大於40%。
8. 如申請專利範圍第3項之 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 梢式光二極體，其中n- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層為一n-ZnSe層不含Mg及S($x=0, y=0$)，i- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層為一i-ZnSe層不含Mg及S($x=0, y=0$)，及p- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層為一p- ZnS_ySe_{1-y} 層包含S($0 < y \leq 0.8$)但不含Mg($x=0$)及作為一窗層。
9. 如申請專利範圍第8項之 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 梢式光二極體，其中波長460 nm及300 nm之間的光的外量子效率大於40%。
10. 如申請專利範圍第1項之 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 梢式光二極體，其中p-ZnTe層的頂部表面除p-金屬電極外塗抹一層由 Al_2O_3 、 SiO_2 、 HfO_2 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 或SiN製成的光罩用來抗反射及保護。
11. 如申請專利範圍第4項之 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 梢式光二極體，

六、申請專利範圍

其中 p-ZnTe 層的頂部表面除 p-金屬電極外塗抹一層由 Al_2O_3 、 SiO_2 、 HfO_2 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 或 SiN 製成的光罩用來抗反射及保護。

12. 如申請專利範圍第 6 項之 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 稍式光二極體，其中 p-ZnTe 層的頂部表面除 p-金屬電極外塗抹一層由 Al_2O_3 、 SiO_2 、 HfO_2 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 或 SiN 製成的光罩用來抗反射及保護。
13. 如申請專利範圍第 8 項之 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 稍式光二極體，其中 p-ZnTe 層的頂部表面除 p-金屬電極外塗抹一層由 Al_2O_3 、 SiO_2 、 HfO_2 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 或 SiN 製成的光罩用來抗反射及保護。
14. 一種 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 雪崩光二極體，用於利用施加一稍低於擊穿電壓的反偏壓，而形成一強力電場以引發雪崩放大，包括：
 - n-ZnSe 單結晶基板；
 - 低摻雜的 n- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ ($0 \leq x \leq 0.8$; $0 \leq y \leq 0.8$) 雪崩層，其直接在 n-ZnSe 基板上或經由一堆疊在 n-ZnSe 基板上的 n-ZnSe 緩衝層外延生長；
 - p- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ ($0 \leq x \leq 0.8$; $0 \leq y \leq 0.8$) 層，其具有一帶隙等於或比低摻雜的 n- $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 層的帶隙較寬的帶隙；
 - p-(ZnTe/ZnSe)^m 超晶格電極，其由 p-ZnTe 薄膜及 p-ZnSe 薄膜交替堆疊形成；
 - 金屬 p-電極，其在 p-(ZnTe/ZnSe)^m 超晶格電極上面

六、申請專利範圍

形成；

一金屬n-電極，其在n-ZnSe基板底部上面形成；及
n-Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}層、p-Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}層及p-超晶格
電極的面，其被蝕刻成一台面，
蝕刻面，其被塗覆一絕緣膜。

15. 如申請專利範圍第14項之Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}雪崩光二極體，其中一n-ZnSe緩衝層在n-ZnSe基板及n-Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}層之間形成。
16. 如申請專利範圍第14項之Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}雪崩光二極體，其中n-Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}層為一n-ZnSe層不含Mg及S(x=0, y=0)，及p-Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}層為一p-ZnSe層不含Mg及S(x=0, y=0)。
17. 如申請專利範圍第14項之Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}雪崩光二極體，其中n-Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}層為一n-ZnSe層不含Mg及S(x=0, y=0)及p-Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}層為一p-ZnS_ySe_{1-y}層不含Mg(x=0)。
18. 如申請專利範圍第14項之Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}雪崩光二極體，其中n-Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}層為一n-ZnS_ySe_{1-y}層不含Mg(x=0)及p-Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}層為一p-Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}層含Mg(x≠0)。
19. 如申請專利範圍第14項之Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}雪崩光二極體，其中p-ZnTe層的頂部表面除p-金屬電極外塗抹一層由Al₂O₃、SiO₂、HfO₂、TiO₂、Ta₂O₅或SiN製成的光罩用來抗反射及保護。

六、申請專利範圍

20. 如申請專利範圍第16項之 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 雪崩光二極體，其中 p-ZnTe 層的頂部表面除 p-金屬電極外塗抹一層由 Al_2O_3 、 SiO_2 、 HfO_2 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 或 SiN 製成的光罩用來抗反射及保護。
21. 如申請專利範圍第17項之 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 雪崩光二極體，其中 p-ZnTe 層的頂部表面除 p-金屬電極外塗抹一層由 Al_2O_3 、 SiO_2 、 HfO_2 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 或 SiN 製成的光罩用來抗反射及保護。
22. 如申請專利範圍第18項之 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 雪崩光二極體，其中 p-ZnTe 層的頂部表面除 p-金屬電極外塗抹一層由 Al_2O_3 、 SiO_2 、 HfO_2 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 或 SiN 製成的光罩用來抗反射及保護。