

Pb_{0.88}Sn_{0.12}Te 晶体退火引起的转型层特性 及其在激光器制做上的应用

陈鹤明 曹根娣 朱筱春 张位在 王海龙

(中国科学院上海光机所)

1985年7月13日收到

本文讨论了 Pb_{0.88}Sn_{0.12}Te 晶体的退火特性，给出了转型层深度（P-N 结深度）与退火时间、退火温度的关系。同时也给出了用这种晶体制成的可调谐二极管激光器的调谐特性。

Pb_{1-x}Sn_xTe 半导体是制做红外探测器和可调谐二极管激光器的重要材料。利用碲锡铅材料制做红外波段的光电器件，首先一个基本问题就是要形成 P-N 结，形成 P-N 结的方法很多，通过退火处理过程形成的 P-N 结是方法之一，所形成的 P-N 结特性的好坏，直接影响到制成的红外光电器件性能的好坏。早在 1954 年，Brady 等人^[1]就对二元化合物 PbTe 材料进行过退火试验，利用 Pb 和 Te 在 PbTe 晶体中的自扩散形成 P-N 结，研究了 Pb 和 Te 的扩散分数。1968 年，Harman 等人^[2]对三元化合物 Pb_{1-x}Sn_xTe 进行了等温退火试验，研究了形成 P-N 结的特性，并提出了几个有关浓度、结深和时间之间的关系的理论计算式。但是，迄今为止，还没有发现有人对生长后的晶体未经任何处理，直接利用安瓿瓶中生长源进行退火试验，未对由此而引起的转型层特性加以讨论和研究。本文直接引用生长源进行了退火处理形成 P-N 结的特性试验，讨论了结深 x_i 与退火温度 T 及退火时间 t 的变化规律，发现了一些有价值的实验结果和现象并用这种晶体制成了优质的 PbSnTe 可调谐二极管激光器。

我们采用了 HUVG（横向无粒晶的闭管气相生长单晶）^[3,4]方法，生长的 Pb_{0.88}Sn_{0.12}Te 单晶如图 1。经过了一定的生长周期以后，将生长管移到另一温区进行退火处理。根据不同的组分有不同的转换温度来适当选择退火温度，我们发现经过一定时间的退火处理以后，在长成的 P 型碲锡铅表面会出现一层具有一定深度的相反导电型号的转型层，在不同的退火时间下，我们利用热探针及剥层技术测量了转型层深度，发现转型层深度和退火温度及退火时间有一些特色的实验结果。由这些实验结果的数据我们作出了图 2 和图 3。图 2 表示退火时间分别为 10 分钟、30 分钟和 40 分钟时，转型层深度随退火温度的变化规律；在固定退火温度的情况下结深 x_i 随退火时间 t 的变化规律如图 3 所示。

从图 2 中我们可以看到，退火时间一定，结深随退火温度下降变化情况不一致。在较高温度时，结深缓慢增加，温度较低时，结深迅速增加，以后又缓慢增加并逐渐趋于平坦。图 2 中 $t = 40$ 分钟那条曲线在退火温度小于大约 570℃ 以下时，结深的变化渐渐趋于平缓。从图 3 中可以发现，在我们的实验条件下， $t = 20$ 分钟附近有一个峰值，在峰值前，结深随时间的增加迅速加深，在峰值后，结深随时间增加有所下降。

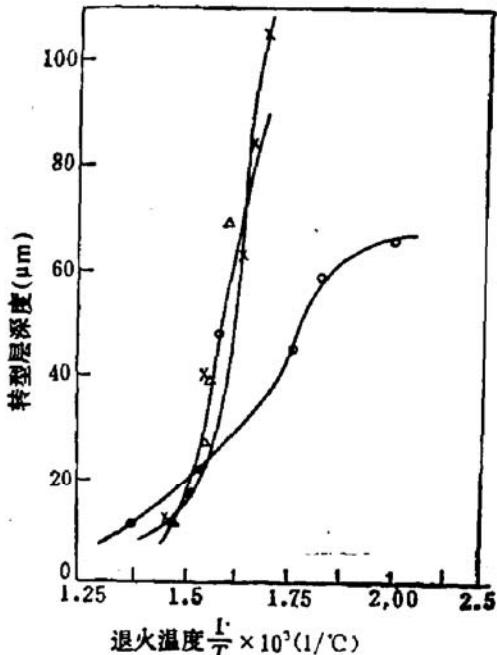
图1 HUVC 生长 $Pb_{0.88}Sn_{0.12}Te$ 单晶照片

图2 转型层深度与退火温度的关系。

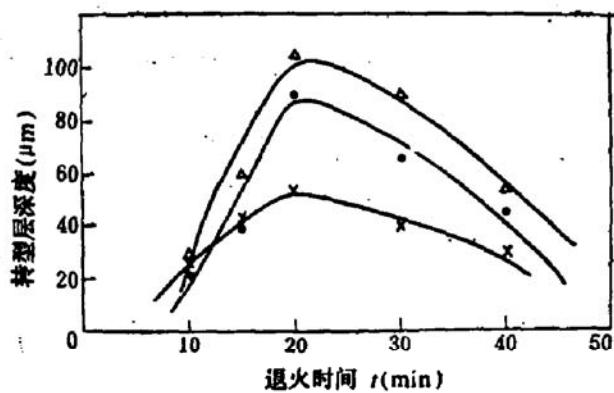
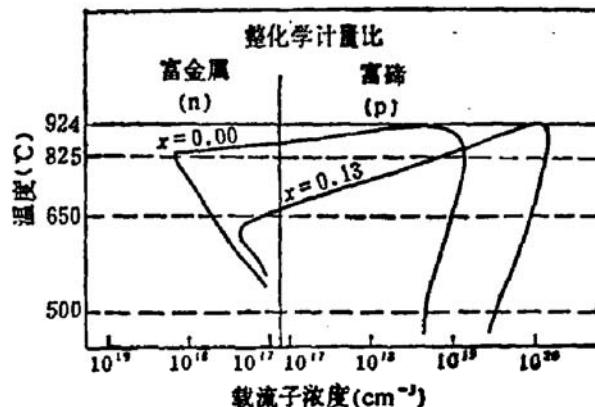
 $\Delta t = 10\text{ min}$ $\times t = 30\text{ min}$ $\circ t = 40\text{ min}$ 

图3 转型层深度与退火时间的关系。

 $\Delta T = 600^\circ\text{C}$ $\bullet T = 646^\circ\text{C}$ $\times T = 682^\circ\text{C}$ 图4 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 化学计量比区域相图

我们知道, IV-VI 族铅盐半导体是一种缺陷半导体, 它的导电类型 (N 或 P) 依赖于其化学计量比偏离。通常在富金属条件下生长的晶体呈现为 N 型, 在富硫族元素 (Te、Se、S 等) 条件下生长的晶体呈现为 P 型。换句话说, 硫族元素空位和金属间隙原子表现为施主性质, 金属空位表现为受主性质。

对于 $PbSnTe$ 晶体而言, 在我们的 $820 \sim 830^\circ\text{C}$ 生长条件下, 从图 4^[3] 的相图中可以看到, 化学计量比偏向富磷一边, 所以生长的单晶为 P 型。我们经过降低温度, 进行退火处理后, $PbSnTe$ 表面由 P 型转为 n 型, 这个过程是由于温度降低, 晶体表面磷原子的挥发, 产生磷空位的缘故。当退火温度在转型层温度以下时, P 型表面出现了一层明显的 N 型反型层, 这是由于化学计量比偏向了富金属一边, 金属 Pb/Sn 原子沉积到晶体表面并向体内扩散形成间隙原子的过程。温度愈低, 偏离度愈大, 反型层浓度升高, Pb/Sn 原子的内扩散加快, 表现为结深 x_i 随退火温度降低而增加, 当温度进一步降低, 偏离度达到最大时, 浓

度最高,内扩散效应最显著,表现为结深增加很快,以后,当温度降低到某一值以下时,偏离度减小并调整到整化学计量比,在这个过程中 x_i 深度增加缓慢,最后逐渐趋于一个稳定值。图2中 $t=40$ 分钟的结果说明了这一点。由此可知,时间一定,降低退火温度引起的结深变化与化学计量比偏离度有很大影响。

对于图3的实验结果,我们发现在一定的退火周期以后,会出现一个峰值。我们不妨回顾一下Harman^[2]等人的退火实验过程,他们利用双层石英管的扩散技术,内管装有 Pb/Sn 合金粉末的扩散源,外管装有待扩散的P型 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 单晶。利用这种方法进行的等温退火处理,实际上,就是合金粉末首先挥发成气相原子,然后气相原子沉积到P型单晶表面,再通过单晶表面向体内的扩散过程。这种过程实质上是单一组分的内扩散过程,和他们的实验相比较,有一个明显的差别就是我们直接采用将生长好的单晶体移到退火温区,在同一安瓿中进行退火处理,实际上,我们所采用的扩散源是生长源的组分,整个退火处理过程是一个多组元的复杂扩散过程,即气相组元中存在着 Pb/Sn 原子,也存在着Te原子,进行退火处理时,石英管从高温区移至低温区时,气相组元中的金属原子要在单晶表面沉积,然后向体内扩散;同时晶体内部的Te原子要向晶体表面扩散并挥发到气相中去。在一定的温度下, Pb/Sn 原子的扩散速率要比Te原子的扩散速率大。我们再回过来看图3的曲线,在 $t < 20$ 分钟时间内,由于 Pb/Sn 原子的沉积和内扩散以及Te原子从晶体表面的挥发,因而表现为结深 x_i 随退火时间 t 的增加而加深,在 t 接近20分钟附近时,气相中各组元的气相分压达成平衡,这时表现为结深 x_i 达到一个最大值,故曲线上出现了一个峰值;而在 $t > 20$ 分钟时,体内的Te原子向表面扩散占主要矛盾,造成补偿了一部分反型层载流子浓度,使得结深 x_i 有所减小。

通过上述实验分析,我们可知,结深的变化不仅与温度和时间有关,而且与其化合物

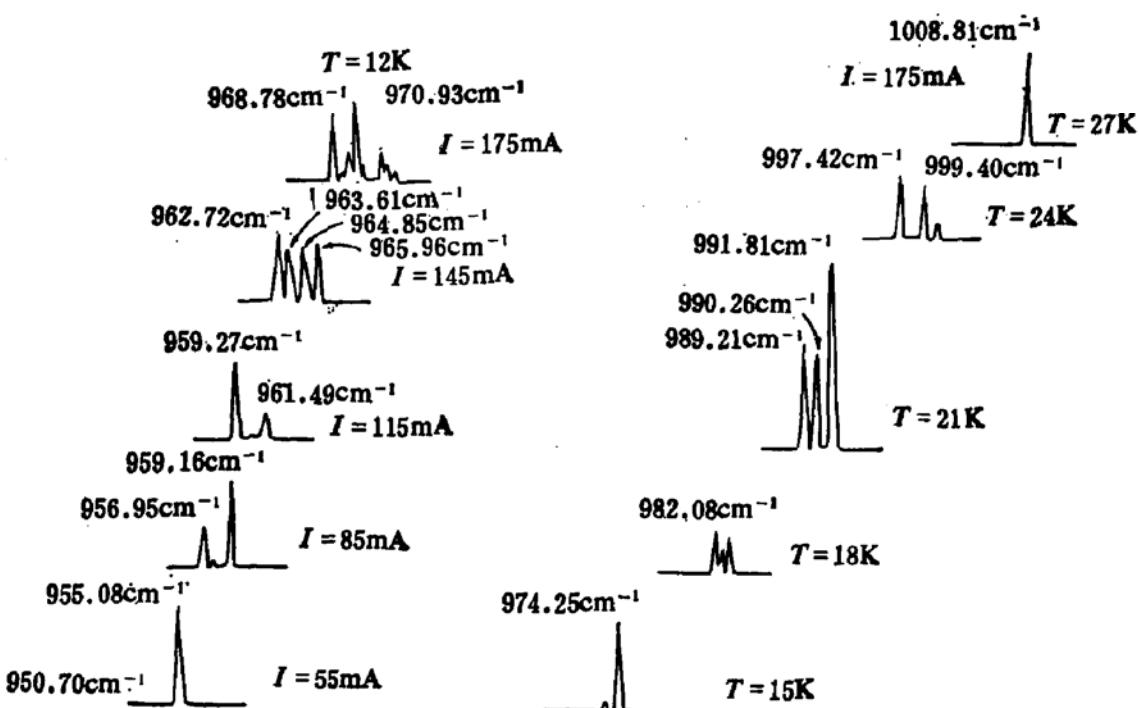


图5 D-59-306-78 调谐光谱

的化学计量比偏离有着密切的关系，在进行闭管输运等温退火时，转型层的变化过程是一个复杂的过程，但在固定的晶体生长条件下，通过选定合适的退火温度和时间，还是可以实现控制单晶表面转型层深度的目的。

对于 PbSnTe 半导体二极管可调谐激光器来说，我们感兴趣的是希望 P-N 结尽可能呈现浅结，这样有利于散热，提高激光器的工作温度，扩大调谐范围，有利于条形工艺，并改进激光器模式特性，这样的激光器特别适用于作高分辨率激光光谱仪的光源。

图 5 给出了采用上述方法制成的台面条形二极管激光器的电流调谐及温度调谐光谱，二极管的结深约为 $20 \mu\text{m}$ 。从图中我们可以看到激光器的阈值电流是比较低的 ($I_{th} = 55\text{mA}$)，连续运转温度也比较高(27K)，平均电流调谐率为 $0.12 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$ ，调谐范围为 53 cm^{-1} ，这些数据表明，在晶体生长后，通过控制退火温度、时间、直接在生长晶体表面形成一定深度的 P-N 结的方法，对制造优质的 PbSnTe 二极管可调谐激光器是行之有效的。这比生长后取出晶体经过加工，在过量金属扩散源的情况下再退火或者进行杂质扩散的方法，不仅简化了工艺，同时也减少了由于附加加工引起的晶体的损伤。这对提高激光器的质量是非常有利的。

参 考 文 献

- [1] L. Bradye, *J of Electrochem. Soc.*, 101, 466(1954).
- [2] A. R. Calawa, T. C. Harman, M. Finn and P. Yontz, *Trans AIME*, 242, 374(1968).
- [3] D. E. Swets and W. Lo, G. P. Montgomery, *J of Appl. Phys.*, 47(1), 267(1976).
- [4] 朱筱春等，中国激光，12卷，第一期，48~50(1985)。
- [5] Wayne, Lo., *J. of Electronic Material.* 6(1), 39(1977).

Pb_{0.88}Sn_{0.12}Te Crystal Annealing Characteristics and Its Application for Fabricating Laser

Chen Heming, Gao Gendi, Zhu Xiaochun, Zhang Weizai and Wang Hailong
(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

Abstract

The Pb_{0.88}Sn_{0.12} Te crystal annealing characteristic is discussed. It presents relations of the conversion layer depth (P-N junction depth) to annealing time and annealing temperature. Also, it presents tuning characteristics of tunable diode lasers made by the crystal.