

$Pb_{1-x}Sn_xTe$ 和 $Pb_{1-y}Sn_ySe$ 激光晶体

朱筱春 曹根娣 张位在 王海龙

(中国科学院上海光机所)

提要: 本文报道了具有合适的载流子浓度, 低位错密度和适当 $p-n$ 结深度的 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 和 $Pb_{1-y}Sn_ySe$ 激光晶体。这种晶体是用水平无籽晶气相生长技术和适当控制生长条件直接得到的, 用这两种晶体已经制成 CW 运转的可调谐二极管激光器。

$Pb_{1-x}Sn_xTe$ and $Pb_{1-y}Sn_ySe$ laser crystals

Zhu Xiaochun, Cao Gendi, Zhang Weizai, Wang Hailong

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

Abstract: This paper reports the $Pb_{1-x}Sn_xTe$ and $Pb_{1-y}Sn_ySe$ crystals which have the suitable carrier concentration, low dislocation densities and a proper depth of $P-N$ junction. The crystals have been directly obtained by a horizontal unseeded vapor growth technique at an appropriate controlling condition for crystal growth. They have been used in fabricating the CW tunable diode lasers.

铅盐半导体材料是制作红外探测器和可调谐二极管激光器的重要材料。只要调整合金的组分, 改变其能带宽度, 就能制作发射波长和截止波长在 $3\sim 46$ 微米范围内的激光器和探测器。

生长铅盐晶体的方法有多种, 而制作二极管激光器, 目前国内外主要是采用闭管气相传输法^[1~4], 生长的单晶组分均匀, 位错密度低。这样生长的单晶需要经过切割、清洗、抛光、制结(包括扩散或退火)等一系列工艺手段。而这些加工过程都容易引进位错, 影响激光器的性能。

本文介绍的 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 激光晶体生长技术, 克服了上述缺点。用这种方法生长的

晶体呈块状, 组分均匀, 表面平整光亮, 面积大到 1 厘米² 以上, 位错密度低至 10^3 /厘米²。生长之后, 单晶在原生长管中适当地热处理, 即可获得一定深度的 $p-n$ 结, 这样生长的单晶可直接用于制作可调谐二极管激光器, 不需再进行退火或杂质扩散。我们用这种单晶已制成了脉冲高工作温度和低阈值电流密度及连续运转的 $Pb_{0.88}Sn_{0.12}Te$ 可调谐二极管激光器。用同样方法生长了 $Pb_{1-y}Sn_ySe$ 单晶, 并制成了连续运转的激光器。

采用超纯的 Pb、Sn、Te 元素, 按 $(Pb_{0.88}Sn_{0.12})_{0.50+\delta}Te_{0.50-\delta}$ 化学计量值, 精确称量(精确到 ± 0.1 毫克)各元素。并封装

收稿日期: 1984年1月23日。

在经过清洁处理的高真空的石英管内，放入 1000°C 恒温炉内 10 小时以上合成多晶锭，取出后放入水中淬火。研碎成适当大小的颗粒，均匀放在生长管内进行生长，如图 1 所示。放入水平生长炉内，调整炉温使其在源锭上成核。

图 2 为生长管内最后的生长状态，呈现几个分立的块状晶体；好的生长表面，面积大到 1 厘米² 以上，通常为 <100> 取向。



图 1 生长前原材料的状态

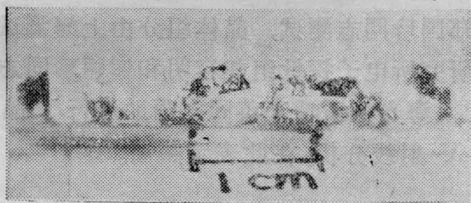


图 2 生长管从炉中取出后的生长状态

典型的晶体生长表面形貌如图 3 所示，可以看到表面平滑如镜面一样，没有任何夹杂物，生长表面均为 <100> 取向。图 4 为晶体 (100) 生长面的 X 射线 Laue 照相，照片表明晶体结晶性很好。

我们用 10 毫升 H₂O + 10 克 KOH + 1 毫升 C₃H₈O₃ + 0.5 毫升 H₂O₂^[5] 腐蚀液腐蚀

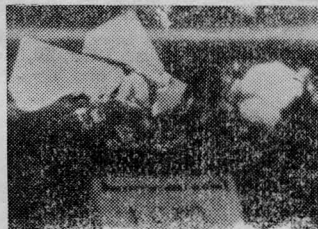


图 3 晶体生长表面形貌

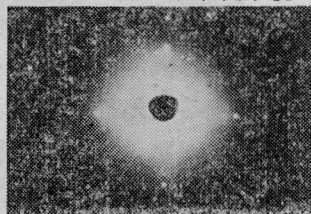


图 4 Pb_{0.88}Sn_{0.12}Te 单晶 (100) 生长面的 Laue 照相

晶体，检验晶体的完整性，没有发现气孔、金属夹杂物和低角晶界。晶体的位错密度一般为 10⁴/厘米²，低的达到 10³/厘米²，在小到 1 毫米² 范围内没有位错，图 5 为典型的位错腐蚀坑照片。实验发现在开启生长管时，由于振动或气流夹杂细小的剩余原料冲击生长表面，损伤表面形成斑点或划痕，或者磨片过程中引入的应力等都会使晶体位错密度增加，图 6 就是晶体生长表面被剩余原料划伤后，引入的高位错密度。因此用 Pb_{1-x}Sn_xTe 材料制作激光器，要求制作工艺十分精细，以免引进位错，影响激光器性能。

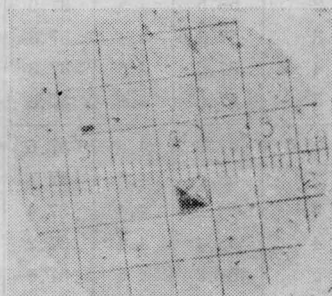


图 5 Pb_{0.88}Sn_{0.12}Te 单晶位错腐蚀坑 (每方格面积为 225 微米²)

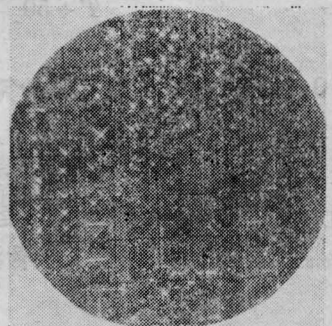


图 6 局部表面损伤引入的高位错密度

我们用范德堡法，在 77K 下测量了 Pb_{0.88}Sn_{0.12}Te 单晶载流子浓度为 $\sim 2 \times 10^{18}$ /厘米³。同时用电子探针测量了单晶组分及均匀性，其结果列在表 1。为了进一步检验单晶组分，我们又采用了光谱测试方法。因为激光器在低重复率脉冲运转时，可以认为结温与热沉温度是一致的，因此也可以从激光器的发射波长来确定组分 x 值。我们的激光器

表1 电子探针定量分析 $Pb_{0.88}Sn_{0.12}Te$
单晶中 Pb、Sn、Te 含量

单晶	$W_{Pb}\%$	$W_{Sn}\%$	$W_{Te}\%$	Sn 原子%	
141#	1	56.6	4.5	38.9	0.122
	2	57.2	4.4	38.4	0.118
	3	57.1	4.3	38.6	0.116
	4	57.2	4.4	38.4	0.118
	5	57.1	4.3	38.6	0.116
130#	1	57.7	4.1	38.2	0.110
	2	58.3	4.2	37.5	0.112
	3	58.1	4.2	37.7	0.112
	4	57.7	4.3	38.0	0.115
	5	57.5	4.3	38.2	0.115
127#	1	57.2	4.7	38.1	0.125
	2	58.5	4.5	37.0	0.124
	3	57.8	4.4	37.8	0.117
	4	57.6	4.6	37.8	0.122
	5	57.5	4.7	37.8	0.125
154#	1	57.8	4.6	37.6	0.122
	2	58.4	4.5	37.1	0.119
	3	58.2	4.4	37.4	0.117
	4	58.4	4.4	37.2	0.116
	5	57.8	4.6	37.6	0.122

在 12K 下发射波长为 10.2 微米, 根据公式:

$$E_g = 0.19 - 0.543x + \frac{4.5 \times 10^{-4} T^2}{T + 50} \quad [6]$$

(1)

可得 $x=0.1206$, 这两种测试和计算结果都与设计的单晶组分 ($x=0.12$) 相吻合, 并且测试结果表明组分是均匀的, 重复性是好的。

我们用上述晶体已经制成连续运转的碲锡铅 ($Pb_{0.88}Sn_{0.12}Te$) 可调谐二极管激光器,

阈值电流密度低至 430 安/厘米² (12K 下), 脉冲工作温度高至 90K 器件成品率在 80% 以上。

用同样的方法也生长了 n 型 $Pb_{0.99}Sn_{0.01}Se$ 和 $Pb_{0.972}Sn_{0.028}Se$ 激光晶体, 再用过量 Se 退火获得 $p-n$ 结, 制成了连续运转的激光器, 发射波长分别为 9.11 微米和 10.7 微米 (12K 下)。根据公式:

$$E_g(\text{mev}) = 125 - 1021x + \sqrt{400 + 0.256T^2} \quad [7]$$

(2)

可分别得 $x=0.0096$ 和 $x=0.0294$, 均与设计组分吻合。

本实验载流子浓度由上海技术物理所一室郑国珍同志测试, 晶体组分由上海测试技术研究所电子探针组胡容明和谢丽珍同志测试, 上海光机所钱正英同志帮助进行了晶体的 X-射线分析, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] S. G. Parker et al.; *J. Electron Mater.*, 1974, **3**, 731.
- [2] T. C. Harman et al.; *J. Electron Mater.*, 1974, **3**, 843.
- [3] A. Bradford et al.; *Infrared Phys.*, 1975, **15**, 303.
- [4] W. Lo et al.; *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**, 267.
- [5] Osamu Ohtsuki et al.; *Japan. J. Appl. Phys.*, 1971, **10**, 515.
- [6] William W. Anderson; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1977, **QE-13**, 532.
- [7] H. Pfeiffer; *Appl. Phys.*, 1979, **20**, No. 3, 189.