

红外探测器

上海科学技术情报研究所

红 外 探 测 器

*

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 15 字数: 371,000

1974年10月第1版 1974年10月第1次印刷

印数: 1—5,200

代号: 151634·209 定价: 1.85元

(只限国内发行)

毛主席语录

对于外国文化，排外主义的方针是错误的，应当尽量吸收进步的外国文化，以为发展中国新文化的借镜；盲目搬用的方针也是错误的，应当以中国人民的实际需要为基础，批判地吸收外国文化。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

前 言

在最近二十多年中,国外在红外物理与技术方面有了很大的发展。他们首先是为了军事的需要,在保密的条件下进行了大量的研究工作。在此期间,由于半导体物理学、固体物理学、光学和低温技术的发展,使高灵敏的红外探测器件,性能优良的红外光学材料以及相干红外辐射源得以实现,促进了红外物理学(包括红外辐射与物质的相互作用研究,物体的红外辐射特性研究,红外辐射在大气中的传输特性研究等)的发展。目前,红外技术已成功地应用于军事、工农业生产、医学和科学研究等各个领域。近年来兴起的远红外光谱的研究及天体的红外观测,必将扩大和深化人们对物质世界的认识。

为加速我国红外物理与技术赶超世界先进水平的步伐,我们遵照伟大导师毛主席“洋为中用”的教导,对近年来的国外发展进行了调查研究,并选择了一些有代表性的文献,分门别类地分成数册,作为“红外物理与技术译丛”出版。已经拟定的分册有:

1. 红外技术在气象卫星中的应用
2. 红外探测器
3. 红外技术应用
4. 红外仪器与技术
5. 新型红外探测器
6. 红外光学材料
7. 红外大气传输的研究

限于我们水平,工作也不很细致,缺点和错误一定不少,悬请批评指正。

上海市红外物理与技术译丛编辑组

1974.9.

目 录

国外红外光子探测器发展近况(综述)	1
国外室温热探测器的发展动向(综述)	35
高速高性能(HgCd)Te 光电二极管探测器	53
8~14 微米波段碲锡铅光电二极管阵列	61
快速 $Pb_{1-x}Sn_x$ Te 光电二极管	66
光子牵引探测器及其应用	69
CdS-PbS 异质结的电学性能	74
p 型锗远红外光电导响应的增强	80
用 n-InSb 探测器作 0.1~2 毫米接收器的研究、发展和应用	82
碲化铟和碲锡铅探测器的发展情况报告	88
用 Sb^+ 离子注入制备碲化铅的 p-n 结光电二极管	94
用射频溅射方法制造红外探测器阵列	97
InSb 微波偏压毫米和亚毫米波探测器	102
远红外热探测器	118
热释电探测器	130
热释电探测器的高频特性	140
热释电红外探测器的进展	148
热释电红外辐射探测器的改进	155
热释电成像器件	161
亚毫微秒热释电探测器	167
硒碲化铟的热释电效应	171
掺 La 铁电体 PLZT 陶瓷的热释电性质	174
锆酸铅的热释电性质	179
聚二氟乙烯薄膜的热释电性质	182
从红外到毫米波的宽带、固态测辐射热探测器	184
(Ba, Sr, La)TiO ₃ 热敏电阻测辐射热计	190
蒸发型热电堆探测器和它的应用	197
超低温小型致冷机	208
微型红外冷却系统	216
红外敏感器的被动式辐射致冷器	226

国外红外光子探测器发展近况

(综 述)

红外探测器是红外系统中的主要元件, 它把投射进来的电磁辐射能转变为其它形式的能量, 多数情况下转变成电能。

根据对辐射响应方式的不同, 红外探测器可分为光子探测器和热探测器两大类。在光子探测器中, 一般是入射光子与束缚态电子(空穴)相互作用, 将它们激发为自由态, 从而引起电阻的减小或产生一个电压。在热探测器中, 入射辐射与晶格相互作用, 晶格吸收了辐射能而增加振动的能量, 这就引起材料的温度上升, 因而使与温度有关的性质发生变化。由此可见, 光子探测器的响应表示单位时间内吸收的光子数目的多少, 而热探测器的响应表示单位时间内吸收的辐射能量的大小。显然, 光子探测器是一种选择性探测器, 仅对具有足够能量的光子有响应, 即存在一长波限。一般说来, 光子探测器的响应光谱不及热探测器宽, 但光子探测器却有较高的灵敏度和较快的响应时间。不过, 光子探测器通常需要在低温下工作, 所以使用不如热探测器方便。近年出现的热释电探测器兼有灵敏度高、响应速度快和室温工作的优点, 实在是难能可贵的, 但是目前的水平与理论值尚有一定差距, 其探测率还远不及低温光子探测器。

本文将介绍国外红外光子探测器的发展概况, 以供参考。由于我们的水平有限, 收集的资料又欠全面, 缺点错误在所难免, 望读者批评指正。

一、一般情况

一般红外技术应用所要求的红外探测器, 响应波长都在15微米以内, 特别是1~3, 3~5和8~14微米三个波段。这是由探测目标的辐射特性和大气对红外辐射的透射特性共同决定的。这些波长范围的探测器, 如铅盐、III-V族化合物、锗(硅)掺杂等首先得到发展, 目前已达到相当成熟的阶段, 很多已接近理论极限。近年来国外有关这些探测器的报道很少, 我们按波长顺序仅作简单介绍^[1~4]。

(1) 硅和锗 硅和锗光电二极管的截止波长分别为1.0和1.5微米左右, 峰值探测率分别达 1×10^{18} 和 5×10^{10} 厘米·赫^{1/2}/瓦。它们是室温、快速、廉价的可见光及近红外探测器。

(2) 硫化铅 这是发展最早也是最成熟的薄膜型探测器, 一般用真空蒸发或化学沉淀制得。在室温工作时, 响应波长到3微米, 峰值探测率 $D_{*p}(2.5 \text{ 微米}) \approx 1.5 \times 10^{11}$ 厘米·赫^{1/2}/瓦。冷却到干冰温度(195 K)时, 响应波长可延伸至4微米, 探测率可提高近一个数量级。这种探测器的主要缺点是响应时间太长, 一般为100~300微秒, 低温工作时则长达几

十毫秒。它的另一个缺点是 $1/f$ 噪声大,但对低调制频率(如 1 千赫)仍有极好的性能。此外,该探测器还有大面积上灵敏度不均匀的倾向。这种多晶薄膜型探测器虽然已获得广泛应用,但对其光电响应机理至今仍不十分清楚。近来,用外延技术制备了单晶 PbS 光电导和光生伏特型探测器^[5],后者是在 p 型 PbS 单晶薄膜上蒸发铟形成肖脱基(Schottky)势垒制成的。在 77K,光导器件的 $D_{\lambda p}^* = 6 \times 10^{10}$ 厘米·赫^{1/2}/瓦,响应时间 < 32 微秒;光伏器件的 $D_{\lambda p}^* = 1.5 \times 10^{11}$ 厘米·赫^{1/2}/瓦,响应时间 = 10 微秒,达到了探测率高、响应速度快的目的,而且易于制成大面积阵列。

(3) **碲化铟** 这是一种单晶探测器,只有光伏型。在室温工作时可响应到 3.8 微米,响应时间为 1 微秒,峰值探测率为 1×10^{10} 厘米·赫^{1/2}/瓦,远低于 PbS。冷却到 77K 时,峰值探测率可达 7×10^{11} 厘米·赫^{1/2}/瓦,响应时间为 0.5 微秒。在 195K 时的性能比 77K 时稍有下降。InAs 探测器的响应波段与 PbS 重合,前者响应时间较短,而后者探测率较高。对于室温应用,InAs 不如 PbS。

(4) **硒化铅** 这也是一种薄膜型探测器。在室温工作时可探测到 4.5 微米,冷却到 77K 时可伸展到 6 微米。该探测器能在较高温度下工作并具有较高的探测率。在室温时,峰值探测率可达 2×10^{10} 厘米·赫^{1/2}/瓦,响应时间为 2 微秒。当工作温度降低到 195K 时,响应波长至 5.2 微米,峰值探测率达 5×10^{10} 厘米·赫^{1/2}/瓦,响应时间则为 30 微秒。此探测器甚至可在 100°C 工作,峰值探测率仍有 8×10^8 厘米·赫^{1/2}/瓦;但它在 77K 工作时,性能不及碲化铟探测器。

(5) **碲化铟** 有光电导、光磁电和光生伏特型各种探测器。

室温碲化铟 响应波长可到 7.5 微米,峰值探测率 $D_{\lambda p}^*(6 \text{ 微米}, 800, 1) = 1.2 \times 10^9$ 厘米·赫^{1/2}/瓦,响应时间为 2×10^{-8} 秒。如果冷却到 0°C,探测率可增加 2~3 倍。室温 InSb 探测器有光电导和光磁电型两种,性能相近,后者因需多用一个磁铁,目前已很少采用。

77K 碲化铟 截止波长缩短为 5.5 微米,峰值波长约在 5 微米,恰好位于大气窗口。同室温 InSb 相比,这是一个很大的优点。光电导型和光生伏特型都有,它们的探测率都已接近背景限^[2],但前者的探测率比后者约低一倍,响应时间则长几倍。光伏型探测器的峰值探测率可达 2×10^{11} 厘米·赫^{1/2}/瓦,响应时间约为 1 微秒,而光导型的峰值探测率和响应时间分别为 1×10^{11} 厘米·赫^{1/2}/瓦和 6 微秒。这种探测器已制成了大面积多元阵列,特别是光伏型更适宜于做多元器件。

(6) **锗(硅)掺杂** 上述本征探测器的长波限都不超过 7.5 微米。因为迄今没有一种单质或化合物半导体的禁带宽度小于 0.2 电子伏特,延长响应波长的一个方法就是利用具有适当激活能的杂质光电效应。利用这一效应已制成许多锗(或硅)及锗-硅合金掺杂的红外探测器,下表列出其中几种探测器的一般数据:

探测器	工作温度 (K)	长波限 (微米)	峰值探测率 (厘米·赫 ^{1/2} /瓦)	响应时间 (秒)
Ge: Au	77	8.0	1×10^{10}	5×10^{-8}
Ge: Hg	33	14	4×10^{10}	$< 10^{-6}$
Ge: Cd	20	23	4×10^{10}	$< 10^{-6}$
Ge: Cu	4.2	27	5×10^{10}	$< 10^{-6}$
Ge: Zn	4.2	40	5×10^{10}	$< 10^{-6}$
Ge-Si: Au	50	10.3	8×10^9	$< 10^{-6}$
Ge-Si: Zn	50	13.8	1×10^{10}	$< 10^{-6}$

所有这些掺杂型探测器的响应时间都很短。适当控制补偿杂质浓度,时间常数可以达到 10^{-9} 秒。它们的工作温度都很低,而且响应波长越长,则工作温度越低。其中应用最多的是 Ge:Hg 探测器,探测率已接近背景限。最近的进展是能够掺入足够高的 Hg 浓度,因而可不用积分室来增加光吸收^[6]。

这里应该提一下,硅掺杂探测器虽不及锗掺杂成熟,但也有所研究^[6]。从理论上讲,两者的光电导特性没有什么区别,都具有差不多相同的杂质激活能。根据对硅掺 B, Al, Ga, P, As, Sb 六种杂质光电导器件的伏安特性、噪声频谱、光电导响应和响应时间的测量,与 Ge:Hg、Ge:Cu 进行比较,在探测率、响应速度及工作温度等方面是十分相近的。有人认为硅掺杂探测器在复杂阵列的制造工艺及性能一致性方面似比锗掺杂探测器为好,然而却很少见到国外有硅掺杂器件作为商品出售。

在前面提到的 1~3, 3~5 和 8~14 微米三个大气窗口中,8~14 微米尤为重要。一方面因为室温物体的辐射光谱峰值约为 10 微米,因此这一波段的探测器对侦察测绘、资源勘查一类红外系统意义极大;另一方面,发射 10.6 微米波长的 CO₂ 激光器是目前输出功率最大的少数几种激光器之一,这一波段探测器的发展将推动 CO₂ 激光的应用。所以,人们一直把相当大的力量用于这一波段红外探测器的研制。

对 8~14 微米波段的探测,一条途径如上所述,是利用杂质光电效应(如 Ge:Cu, Ge:Hg 等)。为了使杂质能级不致因热激发而电离,探测器工作温度必须足够低,如 Ge:Hg 必须工作在 38K 以下,Ge:Cu 则必须工作在 15K 以下。这样的工作条件给系统应用带来了很大不便。利用半导体的本征光电效应则有可能提高探测器的工作温度,因为本征吸收是基质晶格原子的吸收,非本征吸收则是杂质原子的吸收,而杂质原子数比基质晶格原子数要少得多,所以本征吸收远比非本征吸收强,入射可以在表面一薄层内被吸收,所产生的载流子浓度远大于非本征吸收所产生的载流子浓度。因而本征探测器可以容许较高的热激发载流子浓度,也就是说可以工作在较高的温度。

适合作 8~14 微米波段本征探测器的半导体材料,其禁带宽度应该为 0.09~0.15 电子伏特,综观已知的各种单质和化合物半导体,没有一种材料具有这样大小的禁带宽度。因此,必须从多元合金中去寻求合适的半导体材料。常用的办法是将晶体结构相同而禁带宽度不同的两种二元化合物(如闪锌矿结构的 II-VI 族化合物,氯化钠结构的 IV-VI 族化合物等)配制成适当组分的固溶体(当然,应以这两种化合物能形成固溶体为前提),从而获得所需禁带宽度的半导体材料。三元系 (Hg, Cd)Te 和 (Pb, Sn)Te 就是这样的本征探测器材料。

HgCdTe 和 PbSnTe 自六十年代先后问世以来,受到极大重视,对它们作了大量研究,进展很快。近年来,国外在红外光子探测器方面的研制工作,仍以相当大力量用于这两种材料。目前,用这两种材料制成的 8~14 微米(77K)探测器都已接近背景限。其中, HgCdTe 正向小于 8 微米、大于 14 微米的波长发展,也已经取得了可喜的成绩。关于 HgCdTe 和 PbSnTe 材料及其器件的研制情况将在后面予以介绍。

多元系(不一定是合金)为探索新的探测器材料开辟了广阔的途径,继 HgCdTe 和 PbSnTe 之后,国外作了很多尝试,但多侧重于光电效应的研究,至于制成的探测器水平则很少报道,即使偶有报道,似乎并无重大突破。主要有 III-V 族的 $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$, $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$;

II-IV-V 族的 ZnSiP_2 , CdSnP_2 以及 II-III-VI 族的 $(\text{In}_2\text{Te}_3)_x(\text{Hg}_3\text{Te}_3)_{1-x}$ 等。

$\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ 由于 InBi 具有半导体属性, 将 Bi 取代 Sb 可望减小 InSb 的禁带宽度。改变 Bi 的含量可改变响应波长, 现已能对 12 微米的辐射有响应。因此, $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ 有可能作为 8~14 微米波段的探测器材料。用切克劳斯基 (Ozochralski) 方法已经生长出 10 毫米长、15 毫米直径的单晶材料^[7]。

$\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ 禁带宽度可通过组分的改变而加以调节。目前已能由熔体和外延方法生长单晶^[8]。由于它具有很高的电子迁移率, 其禁带宽度又适用于近红外区, 所以可用作近红外光电阳极和光子探测器材料。已用 $\text{InAs}_{0.15}\text{P}_{0.85}\text{-Cs}_2\text{O}$ 异质结制成高效率光电阴极, 在 0.4~1.1 微米波长范围, 量子效率比 S-1 型光电阴极高一个数量级。此外, 用 $\text{InAs}_{0.15}\text{P}_{0.85}$ 材料制成的光电二极管^[9], 响应峰值在 1.06 微米, 而峰值两边下降很快。这种窄带自滤波性能, 对探测 1.06 微米的激光来说, 大大抑制了背景噪声。它的另一个特点是能在室温下稳定工作, 大大简化了机械结构。

ZnSiP_2 和 CdSnP_2 都是属于 $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{V}}$ 一类的三元黄铜矿结构半导体, 皆为红外非线性晶体。据称, ZnSiP_2 可作为光电池、升频转换及红外探测器材料^[10], 而用 CdSnP_2 已经做成近红外探测器, 在室温下可对 1.06 微米波长有响应^[11]。

$(\text{In}_2\text{Te}_3)_x(\text{Hg}_3\text{Te}_3)_{1-x}$ 单晶材料在 2~12 微米波长范围有响应, 可做成光电导和光生伏特型探测器。单个元件在 77K 时的探测率达 10^9 厘米·赫^{1/2}/瓦^[12]。

上述材料仅是列举的少数几例, 性能能否超过现有的 HgCdTe 和 PbSnTe , 还有待进一步研究。

随着激光通讯、雷达等红外系统的发展, 出现了新的探测技术, 主要是外差探测和微波偏压。

外差探测

由于激光的相干性、单色性和方向性都很强, 很适宜于采用相干探测。简单地说就是将信号光束和与其相干的本机光束通过探测器混频, 取出差频(中频)信号, 再经放大、检波进行解调探测。同直接探测相比, 外差探测具有灵敏度高、转换增益大、方向性强、频率选择性好以及抑制背景噪声等优点^[13]。外差用的探测器大都是直接探测器, 主要有光电发射、光电导、光生伏特及热电器件等。位于 8~14 微米大气窗口内的大功率 CO_2 激光器的获得, 使外差接收对红外通讯、雷达尤显重要, 中频差频带宽需要扩展到千兆赫。以往虽有锗掺杂光电导探测器可以达到, 但需在液氮温度下工作。目前, HgCdTe 和 PbSnTe 光电二极管已能达到或接近千兆赫的频率响应, 而工作温度只需 77K 或更高。

微波偏压

在红外通讯和雷达一类系统中, 要求宽带接收器。微波偏压光电导探测器正是为了适应这一要求而提出的。一般光电导探测器都采用直流(或低频交流)偏压, 它要求探测器有好的欧姆接触。直流偏压光电导探测器的增益-带宽乘积和载流子的渡越时间成反比, 为了提高增益-带宽乘积就需要缩短渡越时间, 而缩短渡越时间的途径或是加大偏压, 或是减小电极间距, 然而这时增益-带宽乘积的提高将受少数载流子扫出和多数载流子注入的限制^[14]。若用具有一定频率的微波偏压即可避免这两种效应, 从而提高增益-带宽乘积, 这是微波偏压相对于直流偏压最突出的优点。此外, 由于采用微波场进行电容耦合, 不再需要欧

姆接触, 不仅简化了工艺, 也消除了接触噪声^[16]。

微波偏压探测系统简单说来是把光电导体置于微波腔的高电场区内, 借微波电场对光电导体施加偏压。入射光束的吸收引起光电导体电导率的变化, 导致微波腔反射系数的变化。由腔体反射的微波功率的变化经低噪声行波管放大, 并由晶体检波器检波, 再由宽带前置放大器放大, 最后馈入波形分析器和示波器。

二、碲镉汞材料及探测器

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 是二元化合物 CdTe 和 HgTe 的连续固溶体^[16]。其中, CdTe 是半导体, 禁带宽度约为 1.6 eV; HgTe 是半金属, 禁带宽度约为 -0.3 eV (能带交迭), 它们的禁带宽度又都随温度变化。因此, 合金 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的禁带宽度应是组分和温度的函数, 其经验公式^[17] 表示如下

$$E_g(\text{eV}) = 1.59x - 0.25 + 5.233 \times 10^{-4}T(1 - 2.08x) + 0.327x^3$$

在 $0.17 < x < 0.33$ 及 $T > 77\text{K}$ 时, 此式与实验符合得很好, 在这个范围以外也适用。从这个式子看到, 禁带宽度 E_g 并不是组分 x 的直线性函数。但至少对于低的 x 值, 式中的第一、二两项表明 E_g 与 x 确有直线关系。由式中的第二项得到禁带宽度的温度系数为

$$\frac{\partial E_g}{\partial T} = 5.233 \times 10^{-4}(1 - 2.08x) \quad \text{eV/K}$$

由此可见, 禁带宽度的温度系数与组分有关。在 $x \approx 0.48$ 时, 禁带宽度几乎与温度无关。对于 $x < 0.48$ 的组分, 禁带宽度具有正的温度系数; x 值越大, 温度系数越小, 即禁带宽度随温度的变化越缓慢。

因此, 通过控制合金组分和改变工作温度, 可以使 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 具有不同的禁带宽度, 也就是具有不同的截止波长。例如, 77 K 时 $x = 0.2$ 的材料禁带宽度 $E_g \approx 0.098\text{eV}$, 其截止波长 $\lambda_c \approx 12.6$ 微米, 正位于我们最感兴趣的 8~14 微米波段。这种禁带宽度可随意调节的半导体材料 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, 为制备多个响应波段的红外探测器提供了可能。

1. 材料制备

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶体最初是用勃内奇曼 (Bridgman) 方法制备的^[16]。熔体生长法制备这种合金晶体却有许多复杂问题。首先, 由于 CdTe - HgTe 系的 (x, T) 相图^[18] 上固相线和液相线分开很宽, 因而在晶体生长过程中 CdTe 相对于 HgTe 有显著的分凝。其次, 由于汞的蒸汽压很高, 易于挥发, 熔体的化学计量比极难控制, 而熔体组分对化学计量比的偏离往往导致发生“过冷”现象 (非平衡生长条件下的分凝)。据称, 过量 2% 的碲就能引起明显的结构过冷^[19]。第三, 现已证实, 晶体的等组分面和生长时固-液界面一致^[20], 而固-液界面很难保持平坦, 这至少是造成垂直于晶体生长方向的横向组分梯度的因素之一。由于上述诸原因, 用一般的 Bridgman 方法生长的晶体, 其组分沿纵向和横向皆不均匀, 后者似乎更为严重。

最近见到用所谓改进的 Bridgman 方法制备 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的报道^[21]。这种方法是在生长过程中控制熔体的汞压, 例如对于 $x = 0.2$ 的晶体生长, 熔融温度 860°C , 汞压控制为 15 大气压, 生长速度为 5 毫米/小时。但所得晶体组分仍有明显的横向不均匀性。另外, 为了使

生长界面平坦,曾设计了一种特殊形状的料管^[22],在短而粗的料管底部加一散热的“尾巴”,仍用 Bridgman 方法生长,使横截面上的组分均匀性得到了改进。但是可以断定,其纵向组分梯度不会有任何改善,因为它的生长速度很慢,仅为 0.8 毫米/小时。

为了减小正常凝固过程中的纵向分凝,曾提出垂直区熔法^[23]。这个方法是通过建立带有小空间的熔区,使液相的组分在生长过程中保持恒定(动态平衡),因而晶体的组分除头部和尾部外,绝大部分应该是均匀的。但是由于熔区的温度不稳,熔区大小难于控制,很难达到预期的目的。

近来对垂直区熔法作了改进^[24, 20],尽可能缩小熔区的体积以使固-液界面平坦,并用碲作溶剂使这一设想得以实现。在生长过程中,由于锭料表面汞的化学势和液区汞的化学势不同,锭料表面的汞原子就蒸发进入空间,然后被吸收到液区内。液区汞量的增多又使两者的化学势之差减小。此过程一直继续到达成平衡,这时锭料表面的汞就不再蒸发了。锭料表面汞的蒸发使其表面组分中碲过量,因而熔点降低,于是锭料表面一薄层便熔化成小滴落入液区。当料管下降通过温度梯度区时, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶体即从液区内凝固析出。凝固过程中碲被排进液区,又增加了它溶解汞蒸汽的能力,这是一个动态平衡过程。根据 $\text{Te} + \text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 溶液组分和凝固析出的合金晶体 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 组分之间的关系,适当选择液区的温度和组分用以控制析出晶体 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的组分。控制液区过量碲的多少来控制从锭料迁移到液区的量,使液区的容量保持不变,并可以控制到很小。这样,液区厚度可很浅,从而使固-液界面平坦。此外,液态碲还兼有提纯作用(改变了绝大多数杂质的分凝系数)。因此,用碲作溶剂的区熔法生长的晶体,其载流子浓度比一般区熔法得到的晶体为低^[25]。

快速凝固可以减小分凝,所以在适当条件下用快速淬火法能够制备均匀的晶体^[26, 27]。这样得到的晶体虽然带有枝蔓状结构,但由于快速冷却,分凝现象不严重,组分较为均匀。然后对其进行长时间高温热处理(即所谓固态再结晶过程)以消除枝蔓状结构,可获得大的晶体。所得结果纵向组分梯度仅为 0.002 克分子比/厘米,横向组分梯度约为 0.03 克分子比/厘米^[28]。然而,这种方法需要在高温下进行长时间的热处理,而且快速淬火容易引进宏观的晶格缺陷,同时也难以制备大的单晶。

对上述几种方法作一比较,用碲作溶剂的垂直区熔法和淬火-固态再结晶法似较好。在这两种方法中,从报道的结果来看,前者的横向组分均匀性尚不及后者(约差一倍)。目前多采用淬火-再结晶法,已经取得了满意的结果。

最近据报道^[29],用区域匀平或修改的 Bridgman 方法生长的晶体,组分均匀性优于 0.02 克分子比/厘米。因为没有见到细节,所以无法比较。

如上所述,要制备 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的组分均匀、结构完整的大单晶,至今还未找到一种十全十美的方法,看来国外还在探索新的熔体生长方法。正因为熔体生长很难获得高质量的材料,促使人们对其它方法作了大量尝试。其中主要有:

真空淀积法^[30] 用 BaF_2 单晶作衬底,以 CdTe 和 HgTe 作源,通过真空蒸发,可以在衬底上外延生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜。现已发现,在真空淀积过程中,淀积层上的 Hg 会重新蒸发,使淀积层的组分无法控制,并形成未反应 Te 的第二相。要能生长单相的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$,需另加 Hg 源,用 Hg , Te 和 CdTe 的三源装置可以提高淀积速度并能控制淀积层的组分^[31]。

阴极溅射法^[32] 以多晶 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 作源,通过阴极溅射,在不加热的单晶 NaCl 、 Ge 及宝石衬底上淀积 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜。这种刚淀积的薄膜不是晶体,在适当 Hg 压下经

过退火可以获得晶体生长并改进晶体完整性, 所得薄膜的组分接近均匀。这种方法对于制备探测器似乎不适用。

离子轰击法^[33] 离子轰击原是一种在半导体表面获得高掺杂浓度的方法。现已证实, 控制适当的晶体温度、晶体取向及离子能量, 用 Hg^+ 离子轰击本征的 CdTe 单晶, 可以形成 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄层。在这个方法中, 用 Hg 槽作阳极, CdTe 片作阴极。在 Hg 蒸汽中进行射频放电, 产生 Hg^+ 离子流。控制 Hg 槽的温度以调节离子流密度。轰击后升高晶体温度, 消除离子轰击造成的辐射损伤。直到近年, 对这个方法仍在继续研究。

开管汽相外延法^[34] 因为 Hg , Cd , Te 三种元素的蒸汽压都比较高, 可直接用它们作源, 以氢气作运载气体, 进行汽相外延生长。分别控制三个源的温度和氢气流量, 以控制它们的蒸汽压及气流中的各组元浓度。在单晶 CdTe 衬底的 (111)“A”面 (Cd 面) 上得到了所需组分 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的外延生长层, 并用外延层制成了光电导探测器及线型列阵。但是, 所得外延层组分和电学性质的重复性差, 这是因为 Cd 源表面往往有一层氧化物, 氧化程度又各次不一, 即使是轻微的氧化也足以影响 Cd 源的蒸发速度。其次, 各源的表面积大小每次不同, 以及氢气流量的微小变化, 都将影响气流中各组元的浓度比。如能解决这些问题, 这种方法可以获得大面积均匀组分的外延层。

等温蒸发-扩散法^[35] 这种方法可以制备具有纵向组分梯度的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 单晶层。自提出后, 受到很大重视, 现已成为一种重要的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延工艺。

在这个方法中^[36], 用一片 CdTe 单晶作衬底, 用 HgTe (或 HgCdTe) 作源。源和衬底的间距为 0.7~15 毫米, 系统温度介于 550~600°C 之间, 精密控制炉温, 使源和衬底处于同样温度。外延生长的速度决定于系统内的 Hg 压。如果不加过量的 Hg , HgTe 将分解以提供在反应温度下的平衡 Hg 压, 这就使 HgTe 表面的 Te 过量, 其熔点下降到低于 600°C, 结果 HgTe 表面熔解, 这当然是不希望的。在等温条件下, 大约 1.5 大气压的附加 Hg 压就足以防止 HgTe 源在 600°C 下发生熔解。

材料的净迁移是由于 HgTe 和 CdTe 的化学势不同。 HgTe 淀积到 CdTe 上, 两种化合物之间便开始互扩散。在外延层的生长过程中, 外延层表面必须始终有一些 CdTe 以保持源和衬底间的化学势差, 从而使材料继续发生迁移。如果外延层表面变成纯 HgTe , 这种化学势差就不复存在, 也就不再有 HgTe 从源向衬底的净迁移, 直到一些 CdTe 扩散到外延层表面重新产生化学势差为止。

外延层的厚度及组分分布是由互扩散速度和 HgTe 从源到衬底的迁移速度共同决定的。在给定的温度下, 迁移速度与下列参数有关:

- (1) 随汞压的增加而减小(因为汞压增加引起 HgTe 蒸发速度下降);
- (2) 随间距的增加而减小;
- (3) 正比于源表面和衬底表面的化学势差, 而这一化学势差又与外延层表面组分有关。

对于一定的淀积时间, 对于汞压低时迁移速度较快, 所得的外延层便较厚。另一方面, 汞压低时, 外延层的表面组分 x 值较低, 这是因为汞压低时外延层厚度增加快, 而扩散速度是有限的, 这就使得 CdTe 不易到达外延层表面。但不论汞压大小如何, 外延层内相对于 CdTe - $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 界面的组分分布相同, 这是等温蒸发-扩散的一个重要特征。

对于一定的汞压, 迁移速度主要取决于源和衬底表面的化学势差。随着外延淀积的继续进行, 这一化学势差随外延层表面 x 值的减小而减小。最后迁移速度和扩散速度达到平

衡,这时外延层表面的 α 值便保持恒定而与淀积时间无关。外延层的厚度将受扩散速度的限制,因而外延层的厚度与淀积时间的平方根成正比,延长淀积时间只能增加层厚,但不改变层内的相对组分分布。

由此可见,在等温蒸发-扩散过程中,扩散和迁移之间相互作用,而后者与温度、汞压、时间及间距等可控参数有关,这就可以适当控制这些参数而使外延层表面达到一定的组分范围。

用这种方法制备的外延层具有高度的晶格完整性和横向组分均匀性。对一厚120微米的外延层,在直径约1厘米的范围内,组分 α 的变化小于0.005,这是任何熔体生长法所望尘莫及的。生长后的外延层可以通过退火来调整化学计量比。表面组分 $\alpha=0.2$ 的 p -型外延层经过退火处理,变成载流子浓度为 $3 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{17}$ 厘米 $^{-3}$ 的 n -型,最低可达 4×10^{14} 厘米 $^{-3}$ 。

这种外延的本质是HgTe和CdTe之间的互扩散过程,所以外延层内不可避免地存在纵向组分梯度,这既是缺点又是优点。曾用外延层制备了光电导探测器^[36],以外延层表面作光敏面,其光电导响应来自表面附近最低 α 值的一薄层,但由于层内较高 α 值的材料是导电的,对探测器起分路作用,因而降低了探测率和响应率。如果只用外延层表面附近几微米厚的材料制成极薄样品,有可能改进其性能。倘若用来制备 $p-n$ 结面与外延层表面平行的光伏探测器,这种纵向组分梯度的影响可以减到最小,利用组分梯度形成的加速电场甚至可以提高器件的性能。已经制备了在77~130 K温度范围内工作的快速、灵敏光伏探测器^[37]。似乎可以设想,利用外延层的组分梯度很有可能制成多谱线列阵探测器。

外延层中的组分梯度引起禁带宽度随位置的变化,形成所谓渐变能隙结构(graded-gap structure)。这种结构可以在外延层内产生很高的准电场,使得光生载流子的运动主要借助漂移而不是象在均匀材料内那样借助扩散,因而渐变能隙器件的响应时间极短^[38]。目前正在受到研究^[39],可以预期这种渐变能隙结构将来会有进一步的利用^[28]。

2. 器 件

Hg $_{1-x}$ Cd $_x$ Te材料最初是为了制作77 K温度下8~14微米波段的本征探测器而加以研究的。随着对材料性质的深入研究,以及材料工艺的臻于成熟,目前已能设计响应在0.8~40微米波长范围一切所需工作波段的探测器^[40]。

Hg $_{1-x}$ Cd $_x$ Te材料除禁带宽度可随意调节外,还具有许多可贵的性质,使它适于制备高速、高性能的探测器,这些性质是^[41~44]

(1) 因电子有效质量小而本征载流子浓度低,故反向饱和电流小,探测器噪声低,探测率高($m_e^* \approx 0.008m_0$, $n_i \approx 10^{14}$ 厘米 $^{-3}$);

(2) 电子迁移率高,故渡越时间短,响应频带宽($\mu_e \approx 10^5$ 厘米 2 /伏·秒);

(3) 本征跃迁,故吸收系数大,量子效率高($\alpha \approx 10^3$ 厘米 $^{-1}$);

(4) 载流子寿命长,因而光电导增益高($\tau \approx 5 \times 10^{-6}$ 秒)。

2-1. 8~14微米的探测器

工作在77 K的8~14微米的Hg $_{1-x}$ Cd $_x$ Te探测器已接近背景限^[45,46]。

最早接近背景限的是光电导探测器^[47]。采用垂直Bridgman方法生长的 n -型材料,探测器厚20~50微米,在60°视场和加冷屏蔽的条件下测得 $D_{sp}^*(10, 800, 1) = 9.0 \times 10^{10}$ 厘

米·赫^{1/2}/瓦, 已接近背景限($D_{p,BLIP}^*$ 从8微米波长的 9.6×10^{10} 到14微米波长的 7.0×10^{10} 厘米·赫^{1/2}/瓦), 响应时间1.2微秒。探测器是低阻(20~300Ω/□), 但噪声高到足以使用普通的放大器, 性能几乎不受影响。噪声频谱表明直到500赫为1/f噪声, 高于500赫则为产生-复合噪声。

为了提高响应速度, 促进了光伏探测器的发展。这种探测器一般用p-型层作光敏面, 因为少数载流子电子的迁移率比空穴的迁移率高得多, 可以使响应速度更快。其次, 尽量缩小结面积以减小结电容, 使受RC常数限制的响应时间更短。利用化学计量偏离法制备的光伏探测器^[48], 在77 K、30°视场测得的 $D_p^*(10.6, 1800, 1) = (1 \sim 5) \times 10^{10}$ 厘米·赫^{1/2}/瓦, 探测器的光敏面积一般为 $4 \times 10^{-4} \sim 10^{-3}$ 厘米²。在77 K下, 当反向偏压为0.1伏时, 二极管的结电容为8微微法, 频率高达1千兆赫时的响应平坦。当反向偏压为1.5伏时, 结电容下降至1微微法, 在RC常数限制的情况下, 截止频率可达3千兆赫。另外, 因其雪崩击穿电压为2.5伏左右, 故反向偏压还可以加大, 结电容可进一步减小。因此可以预料, 不太久的将来, 受RC限制的光伏探测器的截止频率将达10千兆赫。此探测器作外差接收时, 对于1毫瓦的本机功率, 量子效率 $\eta = 25\%$ (最大为40%)的探测器, 外差探测的噪声等效功率为 8×10^{-20} 瓦/赫^{1/2}。随着量子效率的提高, 外差灵敏度还可提高。

用等温蒸发-扩散外延层也制备了77~130 K范围内工作的快速、灵敏光伏探测器^[37]。在77 K时, 外量子效率尚不高(平均13%), 但它在很宽的波长范围(3~14微米)内是平的, 分谱探测率在 $3 \times 10^9 \sim 3 \times 10^{10}$ 厘米·赫^{1/2}/瓦之间, 预期可以提高。光敏面积为 2.6×10^{-4} 厘米², 零偏压结电容约为60微微法, 而0.4伏反向偏压时的结电容可降低到1.2微微法。时间常数不到1毫微秒。

8~14微米波段的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 探测器一般工作在77 K, 工作温度升高直至135 K, 对探测器性能不发生严重影响^[37, 48, 49]。能不能将工作温度进一步提高, 譬如说提高到热电致冷可以达到的温度呢? 已经作了尝试^[46], 在-40°C和-80°C, 截止波长为10微米的光电导探测器的峰值探测率分别为 6×10^8 和 1.7×10^9 厘米·赫^{1/2}/瓦, 峰值响应率分别为1.5和6伏/瓦, 性能还比较低。

2-2. 1~3, 3~5微米的探测器

近年来, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 探测器的一个发展方向是制备室温、快速、高性能近红外和中红外探测器, 已经取得了极大进展。虽然室温探测率尚未达到理论限, 部分原因是量子效率低, 但主要原因是材料还受辐射寿命的限制, 而提高探测率就将减慢响应速度。目前, 这两个波段的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 探测器, 同PbS, PbSe, InAs, InSb等室温探测器相比要优越得多(探测率尚不及PbS, 但后者的响应速度要慢几个数量级)。这些 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 探测器在77 K时的峰值探测率都已接近背景限^[43]。

近红外(1~3微米)波段

在对人眼无害的1~3微米波段的激光通讯和测距系统中, 迫切需要室温、灵敏、高速的激光接收器。用 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 制成的灵敏、高速光电二极管^[43]完全能满足要求。室温时, 分谱探测率由1.3微米处的 3×10^{11} 厘米·赫^{1/2}/瓦到2.5微米处的 1×10^{10} 厘米·赫^{1/2}/瓦。冷却时探测器性能得到大大提高。例如, 77 K在2.2微米处的分谱探测率高达 2×10^{12} 厘米·赫^{1/2}/瓦, 已接近背景限(85°视场, 300 K背景, 65%的量子效率), 响应时间0.5毫微秒(受RC限制), 噪声等效功率 $1 \times 10^{-13} \sim 3 \times 10^{-12}$ 瓦/赫^{1/2}。为了展宽响应频带, 使探测器达到

受渡越时间限制,这些光电二极管采用了杂质扩散、微合金及离子注入等浅结工艺。

另外,在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的光电导型多谱线列阵中,87 K 时波长 2.35 微米处的峰值探测率接近或大于 8×10^{11} 厘米·赫^{1/2}/瓦,时间常数小于 1 微秒,列阵中的 10 个元件(0.4~2.35 微米)都已接近背景限^[40]。

中红外(3~5 微米)波段

3~5 微米波段室温 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 光电导探测器和室温 InSb 光电导探测器相比,前者的性能比较优越^[50]。

(1) $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 探测器的响应波长可调整到恰好在 3~5 微米大气窗口内,而室温 InSb 响应到 7 微米以上,已超出这个大气窗口;

(2) $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 探测器的峰值探测率比 InSb 的高。截止波长 4 微米和 5 微米的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 探测器的峰值探测率分别为 10^{10} 和 3.5×10^9 厘米·赫^{1/2}/瓦,而室温 InSb 在 6.5 微米处一般为 3×10^8 厘米·赫^{1/2}/瓦,相当于 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 探测器的外推值;

(3) $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 探测器的噪声等效电阻比本身的欧姆电阻约高一个数量级,因而不需要使用极低噪声的放大器而且电阻高到足以与放大器直接耦合,不需象 InSb 探测器那样做成曲折形状以增加元件的长宽比从而提高阻值,或使用变压器耦合^[46]。

通过冷却, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 探测器的探测率和响应率都有所提高,截止波长也稍移向长波方向。例如,室温截止波长为 4.6 微米的探测器,峰值探测率和响应率分别是 5×10^9 厘米·赫^{1/2}/瓦和 1600 伏/瓦,在 -40°C 时,则分别提高到 2×10^{10} 厘米·赫^{1/2}/瓦和 10^4 伏/瓦。当冷却到 77 K 时,峰值探测率达 5×10^{10} 厘米·赫^{1/2}/瓦,可与低温 InSb 探测器相比。

另据报道^[48],77 K 时峰值波长为 5 微米的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 光伏探测器,其峰值探测率为 1.2×10^{11} 厘米·赫^{1/2}/瓦,量子效率达 70%,已接近背景限。

综上所述,77 K 的 1~3, 3~5 和 8~14 微米各波段的光导和光伏型 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 探测器都已接近背景限,室温近红外和中红外波段的探测器也都达到了很高的水平。由于光伏型探测器的响应时间可小于 1 毫微秒,更适用于激光通讯和测距等系统,所以尤其受到重视。此外,已用 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 制成了多种复杂的列阵器件(见后面)。

三、碲锡铅材料及探测器

$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 是 PbTe 和 SnTe 的连续固溶体。PbTe 的禁带宽度在 300 K 时为 0.32 eV,在 12 K 时为 0.18 eV; SnTe 的禁带宽度在 300 K 时为 0.18 eV,在 12 K 时为 0.3 eV。可见 PbTe 的禁带宽度具有正的温度系数,而 SnTe 的禁带宽度具有负的温度系数。这两种化合物禁带宽度的压力系数也相反。当它们组成固溶体时,它们的导带和价带好象交换了位置,如果把 PbTe 的禁带宽度视作正值,SnTe 的禁带宽度就是负值。因此,一定存在某一组分 x ,固溶体的禁带宽度 $E_g = 0$ ^[51]。禁带宽度与组分的这种关系对于制作红外探测器是十分有价值的,因为利用 $E_g = 0$ 两边的材料都可以做所需波段的探测器,而且可以用温度或压力调节长波限。

1. 材料制备

自 1964 年报道^[52]用 Bridgman 方法制备任何组分的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 晶体以来,对这种合

金的晶体生长作了许多探索和研究。采用 Bridgman 方法^[53]和 Czochralski 方法^[54]都已生长出大的单晶。

由于 PbTe-SnTe 合金系具有下述冶金学性质^[54], 使得整个组分范围单晶易于用 Czochralski 方法生长:

(1) PbTe-SnTe 系的固相线和液相线十分靠近, 只需输送相当少的 SnTe 来弥补固体与液体间的组分差;

(2) PbTe 和 SnTe 的晶格常数仅相差 2%, 可以用 PbTe 作籽晶生长任何组分的 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 单晶;

(3) PbTe 和 SnTe 的熔点相差不大, 可以把温度控制在一个很窄的范围内, 它关系到第(1)点, 并影响过冷、均匀性等。

已用 Czochralski 方法(用 B_2O_3 熔液覆盖熔体以抑制挥发)拉制出了 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 单晶。从接近化学计量比的熔体拉制的单晶是 p -型, 含有相当高的载流子浓度, 在 77 K, 从 $x=0$ 的 9×10^{18} 厘米⁻³到 $x=1$ 的 8×10^{20} 厘米⁻³。这样高的载流子浓度是由于晶体生长过程中对化学计量比的偏离(Pb 空位)引起的。Pb_{1-x}Sn_xTe 系的 (x, T) 相图表明, 从非化学计量比(富金属)熔体凝固的材料对化学计量比的偏离比从化学计量比的熔体凝固的材料要小。用 Czochralski 方法也已从富金属的非化学计量比熔体中成功地拉制出较低载流子浓度的单晶^[55]。非化学计量比的熔体可以写成 $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-n}Te_n$, 偏离量 $n=0.50 \sim 0.30$, x' 和拉出的晶体组分 x 稍有不同。对 $x \geq 0.10$ 的 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 晶体, 77 K 时的载流子浓度为 10^{18} 厘米⁻³量级。要进一步降低, 用这种方法是困难的。

Bridgman 方法能够生长出所需组分的单晶, 其组分的横向均匀性优于用这种方法生长的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$, 但纵向仍存在明显的组分梯度^[53]。Bridgman 方法生长的晶体也是强 p -型, 77 K 时的载流子浓度高达 $3 \times 10^{19} \sim 3 \times 10^{20}$ 厘米⁻³范围。现已清楚, 在 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 中, 金属填隙原子或碲空位与碲填隙原子或金属空位分别起施主和受主作用。通过等温退火可以改变这类缺陷密度, 从而调整载流子浓度甚至改变导电类型。在具有相同 Pb/Sn 比的富金属合金蒸汽中进行长时间的退火处理, 可以使载流子浓度降低并增加迁移率^[58, 55, 56]。例如, 经过退火处理的 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 样品 ($x=0.17 \sim 0.20$), 载流子浓度和迁移率在 77 K 时分别为 $(2 \sim 8) \times 10^{15}$ 厘米⁻³和 3×10^4 厘米²/伏·秒, 可用来制备光电导型探测器^[57]。

从上面看到, Bridgman 方法和 Czochralski 方法都可以生长 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 单晶, 前者则简便得多。这两种方法生长的晶体都含有相当高的载流子浓度。为了降低载流子浓度, 增加迁移率以满足光电导探测器的要求, 必须在严格的条件下长时间等温退火, 这是颇费时日的。此外, 熔体生长的晶体中存在一定的组分梯度^[58], 并且往往由于生长过程中的过冷现象而含有金属夹杂与网格状亚结构^[59], 这些缺陷将使探测器性能大大降低。最近有人认为^[60], 以较小的生长速度(3.4厘米/天)和较大的温度梯度(大于 50°C/厘米), 仍用 Bridgman 方法生长, 可以消除晶体中的金属沉淀与网格状亚结构, 但最低载流子浓度在 77 K 依然不低于 10^{17} 厘米⁻³。

总之, 熔体生长 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 晶体不能令人满意。因此, 人们又去探索了许多外延方法。

3-1. 闭管汽相生长

$Pb_{1-x}Sn_xTe$ 合金易于进行汽相输运。最早尝试闭管汽相生长^[58], 可以得到接近化学计量比的晶体。对于 $0.16 \leq x \leq 0.20$ 的组分范围, 用富金属的合金粉末作源生长出来的晶体

是 p -型, 在空气中淬火后表面形成一 n -型层, 这是由于冷却过程中表面的碲首先失去的结果。这样形成的 p - n 结已用来制备探测器和激光器^[61]。这种闭管汽相生长的晶体一般只有几毫米线度。

另有一种汽熔法^[62], 可以获得大而均匀的高纯 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 单晶。单晶直径 9 毫米、长 60 毫米, 其晶体的完整性、组分的均匀性及低温下的载流子浓度与迁移率都比熔体生长晶体有显著改进。

3-2. 开管汽相外延

采用氢气作运载气体进行汽相外延生长^[63]已经得到所需组分的单晶层。用 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 作源, 选择 $PbTe$ 单晶作衬底, 因其晶格常数和热膨胀系数都与外延层比较接近。这种汽相外延生长层未经处理时是 p -型, 其载流子浓度和迁移率在 77 K 分别为 $(2\sim6) \times 10^{18}$ 厘米⁻³ 和 10^4 厘米²/伏·秒。在相同 Pb/Sn 比的富金属合金蒸汽中经过长时间的退火处理, 就可使外延层的化学计量比得到调整: 一方面体内的空穴浓度降低到 5×10^{17} 厘米⁻³ 左右, 另一方面在表面形成 n -型层, 从而获得 p - n 结用来制备光伏型探测器。和熔体生长相比, 汽相外延具有下列优点:

(1) 外延层具有高度的组分均匀性, 其变化小于 0.002 克分子比/厘米, 用同一片材料制备的列阵器件的光谱响应表明, 峰值波长的一致性优于 ± 0.1 微米^[64];

(2) 外延层具有高度的晶体完整性, 表面平坦^[63];

(3) 外延层具有更高的纯度, 因为非挥发性杂质将留在蒸发源内^[65];

(4) 外延层足够厚(100~200 微米)^[66]、足够大(约 1 厘米线度^[64]), 可以从衬底上取下并适于制作列阵器件。

由于上述优点, 用汽相外延生长材料制成的探测器, 其性能比用熔体生长材料制成的器件好得多^[65]。

3-3. 液相外延

汽相外延材料的载流子浓度仍较高。缺乏低载流子浓度的材料, 是 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 器件发展的一个主要障碍。从 Pb - Sn 溶液获得了低载流子浓度的液相外延生长^[66]。因为这种液相外延是在低温下进行的, 可以减少外延层中金属空位的数目, 因而载流子浓度远比汽相外延材料的低(77 K 时可低达 10^{14} 厘米⁻³^[67]), 迁移率则差不多相同, 且不需长时间退火。液相外延层的表面质量足够好, 在 1 毫米² 的面积上不平度小于 1 微米, 完全可以采用光刻技术, 所得到的生长结的结面比扩散结更平。此外, 液相外延层可有更高的纯度^[68]。已用这种液相外延生长的低载流子浓度材料制成了频率响应达 400 兆赫以上的高速光电二极管^[67]。

3-4. 真空淀积

用 BaF_2 作衬底进行真空淀积, 再在真空或富金属的合金蒸汽中退火, 可以获得高迁移率的单晶外延层^[69]。一般 IV-VI 族化合物的外延层, 在 300 K 时的霍尔迁移率与块材料相近, 但在 77 K 时却比块材料低得多, 说明电离中心的散射是主要散射机构。以通常速度生长时, 在外延层中建立了缺陷的非平衡浓度, 这些缺陷是由金属和碲的空位或金属空位和填隙原子成对组成的。退火过程可以消除非平衡缺陷浓度, 从而减弱了离化缺陷的散射, 增大了载流子的平均自由程, 因而提高了低温迁移率。用这种方法获得的外延层, 在 300~50 K 温度范围内, 其迁移率已接近好的块材料, 可用来制备光电导探测器。