

# Длинноволновые инжекционные лазеры на основе твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xSe$ и их использование для спектроскопии твердого тела

© К.В. Маремьянин<sup>+\*</sup>¶, А.В. Иконников<sup>+</sup>, А.В. Антонов<sup>+</sup>, В.В. Румянцев<sup>+</sup>, С.В. Морозов<sup>+</sup>,  
Л.С. Бовкун<sup>+</sup>, К.Р. Умбеталиева<sup>‡</sup>, Е.Г. Чижевский<sup>‡</sup>, И.И. Засавицкий<sup>‡</sup>, В.И. Гавриленко<sup>+</sup>\*

<sup>+</sup> Институт физики микроструктур Российской академии наук,  
603950 Нижний Новгород, Россия

<sup>\*</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603950 Нижний Новгород, Россия

<sup>‡</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

(Получена 12 апреля 2015 г. Принята к печати 22 апреля 2015 г.)

На основе твердого раствора  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  разработаны диффузионные лазеры для широкой области спектра (7–40 мкм). Исследованы спектры излучения этих лазеров в интервале температур 18–80 К. Показано, что лазеры перестраиваются с температурой в широких пределах, что позволяет перекрыть диапазон частот 7–26 ТГц. Продемонстрирована возможность использования данных лазеров для спектроскопии твердого тела и в частности для магнитоспектроскопии узкозонных полупроводниковых структур на основе  $HgCdTe$ .

## 1. Введение

Освоение терагерцового (ТГц) диапазона частот (0.1–100 ТГц) — одно из наиболее „горячих“ и бурно развивающихся направлений современной физики. Наиболее сложной проблемой в освоении терагерцового диапазона является разработка эффективных методов генерации когерентного ТГц излучения, поскольку в этом диапазоне физические принципы, используемые для генерации оптического и СВЧ излучений, оказываются малоэффективными [1]. Важное практическое значение имеют полупроводниковые инжекционные лазеры, обладающие рядом преимуществ: малые габариты, экономичность питания, возможность изменения частоты излучения в широких пределах. Однако и для этих лазеров в обсуждаемой области электромагнитного спектра имеется пробел, который условно находится на стыке средней и дальней инфракрасной (ИК) областей спектра.

Современные квантовые каскадные лазеры (ККЛ) работают в широком спектральном диапазоне 1–130 ТГц, но имеется окно 5–11 ТГц, где ККЛ не работают, что вызвано близостью полосы остаточных лучей в используемых материалах  $GaInAs/AlInAs$  и  $GaAs/AlGaAs$ , где сильно решеточное поглощение. Следовательно, для разработки ККЛ необходимы материалы с другими значениями энергии фононов, т.е. с другой спектральной полосой остаточных лучей и двухфононного поглощения. Поиски таких гетероструктур для ККЛ пока не увенчались успехом.

Классические диодные лазеры практически не разрабатывались для частот  $< 15$  ТГц. Были лишь одиночные достижения на частотах 11.5 ТГц без магнитного поля и 9.7 ТГц с магнитным полем [2], 7.5 ТГц [3] и 6.5 ТГц [4]. Во всех случаях материалом служил твердый раствор  $Pb_{1-x}Sn_xSe$ .

Известно, что гетеролазеры на основе узкозонных полупроводников типа  $A^{IV}B^{VI}$  имеют такие достоинства, как низкая пороговая плотность тока и повышенная рабочая температура. Однако по практическим соображениям они уступают диффузионным лазерам, так как для изготовления гетеролазеров требуются хорошие подложки „epi-ready“, эпитаксиальная технология и переход к четырехкомпонентным твердым растворам. Например, для твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  и  $Pb_{1-x}Sn_xSe$ , соответствующих области спектра излучения около 40 мкм, и для типичных бинарных подложек  $PbTe$  и  $PbSe$  рассогласование постоянных решетки  $\Delta a/a$  достигает соответственно 0.6 и 0.2%. Это снижает срок службы гетеролазеров. Диодные лазеры с диффузионным  $p-n$ -переходом отличаются большим сроком службы, хотя для практических применений работают при низких температурах ( $< 100$  К).

Целью работы являлась систематизация данных по диффузионным лазерам на основе твердого раствора  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  в широком диапазоне составов ( $0 \leq x \leq 0.3$ ). Представлена технология изготовления лазеров. Приведены значения пороговой плотности тока и спектров излучения в средней ИК и в начале терагерцовой области спектра. В работе исследовалась возможность применения данных лазеров для спектроскопии твердого тела, в частности для магнитоспектроскопии узкозонных полупроводниковых структур на основе  $HgCdTe$ .

## 2. Исследуемые образцы и методика эксперимента

В работе использовались инжекционные полупроводниковые лазеры на основе твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xSe$ , работающие в импульсном режиме. Для получения генерации в широком диапазоне длин волн и, в частности, в терагерцовой области подходят два

¶ E-mail: kirillm@ipmras.ru

твердых раствора:  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  и  $Pb_{1-x}Sn_xSe$ . Для обоих материалов при изменении состава имеет место инверсия зоны проводимости и валентной зоны, т.е. ширина запрещенной зоны при определенном содержании Sn  $x_i$  и определенной температуре обращается в нуль. Для  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  и  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  значения  $x_i$  составляют соответственно 0.35 и 0.15 при 4 К.

Хотя большинство разработок лазеров выполнено на твердом растворе  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ , нами был выбран твердый раствор  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  по следующим причинам: 1) он отличается небольшим ( $\sim 2$ ) коэффициентом анизотропии, что важно для снижения междолинной рекомбинации при повышенной температуре и высоких уровнях легирования; 2) кристаллы  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  легче скалываются по кристаллографической плоскости (100), что облегчает изготовление резонаторов. Следует, однако, отметить, что из-за разницы показателей преломления для рассматриваемых материалов коэффициент отражения  $R$  на зеркале резонатора для  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  ( $R = 54\%$ ) несколько выше, чем для  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  ( $R = 48\%$ ).

Монокристаллы  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ )  $n$ - и  $p$ -типа проводимости с размерами  $\sim 1$  см выращивались методом направленной кристаллизации из паровой фазы. Состав задавался шихтой и определялся методом рентгеновского микроанализа. Далее кристаллы ориентировались и разрезались проволочной пилой на пластинки толщиной  $\sim 1$  мм. Концентрация и подвижность носителей заряда зависели от состава и обычно составляли соответственно  $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и  $(1-2) \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  при 77 К. В кристаллы  $n$ -типа проводимости диффузия проводилась из диффузанта  $Pb_{0.49}Se_{0.51}$  при температуре 425–450°C, в кристаллы  $p$ -типа — из диффузанта  $Pb_{0.51}Se_{0.49}$  при температуре 600–650°C. Глубина  $p$ – $n$ -перехода при этом варьировалась от 10 до 50 мкм. Лазерные кристаллики выкалывались по плоскостям (100) с длиной резонатора 0.3–0.5 мм. Омические контакты изготавливались путем напыления In и Au соответственно на область  $n$ - и  $p$ -типа проводимости с последующим электрохимическим осаждением слоев Au, Pd и In. Соппротивление контактов определялось по наклону прямой ветви вольт-амперной характеристики и для лучших образцов было  $< 0.05$  Ом при 77 К.

В таблице показана зависимость длины волны излучения ( $\lambda$ ) и пороговой плотности тока ( $J_{th}$ ) диодных лазеров от состава и температуры. Измерения проводились в импульсном режиме (длительность импульса 1 мкс, частота повторения 170 Гц). Образцы погружались непосредственно в хладагент. В качестве приемника излучения служил Ge, легированный Cu, при 10 К. Из таблицы видно, что путем изменения состава твердого раствора  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  и температуры от 4 до 77 К удается перекрыть область спектра генерации от 7 до 40 мкм. Отметим, что в области спектра 24–40 мкм отсутствуют другие полупроводниковые лазеры, в том числе и квантовые каскадные лазеры. Заметный разброс длин волн излучения для одного и того же сплава обусловлен неоднородностью шайбы по составу. В таблице указаны

Зависимость длины волны излучения и пороговой плотности тока диодных лазеров от состава и температуры

$x$	$J_{th}, \text{кА/см}^2$		$\lambda, \text{мкм}$	
	4.2 К	77 К	4.2 К	77 К
0	0.3–1	2–4	8.5	7.34
0.03	0.3–0.5	1.1–2	10.2	8.9
0.051	0.7–1.6	4–12	12.9	10.3
0.06	0.2–1	3–10	13.8	10.6–11.1
0.07	0.3–0.4	4–5	16.5	11.9–13.1
0.085	0.3–0.8	3–7	19.4	13.6–14.1
0.09	0.3–0.5	4–10	20.7	14.8
0.10	0.4–0.9	3–6	24.8	16.7–17
0.11	0.5–1	3–8	28.8	18.2–19
0.12	0.8–1	5–15	36–40	21.8
0.30	2–4	8–15	13–13.6	17.5

также типичные интервалы изменения значений пороговой плотности тока для каждого состава и температуры, и видно, что она возрастает с увеличением как содержания Sn, так и температуры. Увеличение пороговой плотности при увеличении содержания Sn обусловлено расширением области гомогенности твердого раствора  $Pb_{1-x}Sn_xSe$ . Это приводит к увеличению концентрации точечных дефектов (вакансий металла и селена), что в конечном итоге снижает внутренний квантовый выход излучения. Для лазеров с  $x < 0.06$  и пороговой плотностью тока до 1 кА/см<sup>2</sup> реализуется непрерывный режим при температурах вплоть до 20 К.

Интерес представляет также лазер с составом за точкой инверсии ( $x = 0.30$ ). В этом случае коэффициенты изменения ширины запрещенной зоны под влиянием внешнего воздействия (температура, давление, магнитное поле) имеют противоположные знаки по отношению к материалам до точки инверсии. Эти лазеры не были оптимизированы, поэтому пороговая плотность тока получается относительно высокой.

Лазеры работают в одномодовом режиме при небольшом (десятки процентов) превышении тока над пороговым значением. При сильном превышении тока в спектре излучения появляется серия эквидистантных продольных мод, на часть из которых наложены поперечные моды, так как резонатор образован путем скалывания четырех сторон. Для использования отдельной моды необходимо выделять моду с помощью монохроматора. Однако полная ширина спектра генерации получается относительно небольшой (десятки см<sup>-1</sup> в зависимости от накачки лазера и температуры). Следовательно, такой источник излучения может быть использован для спектроскопии конденсированных сред.

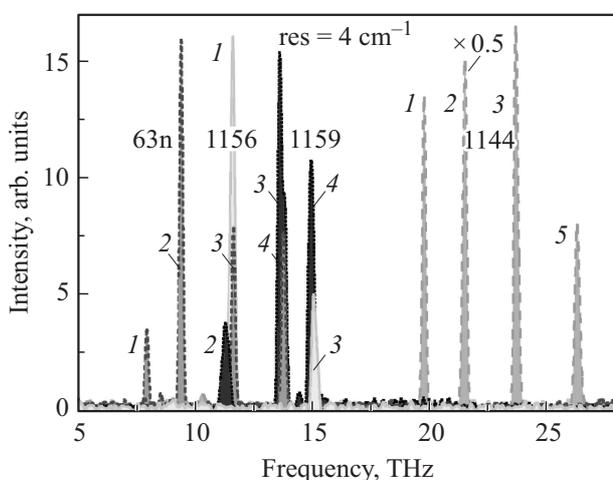
Исследования спектров излучения лазеров в данной работе проводились при низких температурах,  $T = 18$ –80 К, лазер размещался в вакууме на медном хладагенте в гелиевом криостате замкнутого цикла. Все измерения проводились в импульсном режиме (дли-

тельность импульса 1 мкс, период 500 мкс). Для питания лазеров использовался электронный ключ, позволяющий получать импульсы с заданными длительностью, скважностью и амплитудой, а также измерять напряжение и ток, проходящий через лазер. Пороговый ток, в зависимости от длины волны излучения лазеров и рабочей температуры, варьировался от 0.5 до 12.5 А. Для записи спектров излучения использовался фурье-спектрометр BRUKER Vertex 80v с возможностью работы в режиме пошагового сканирования. Разрешение спектрометра составляло  $4 \text{ см}^{-1}$ .

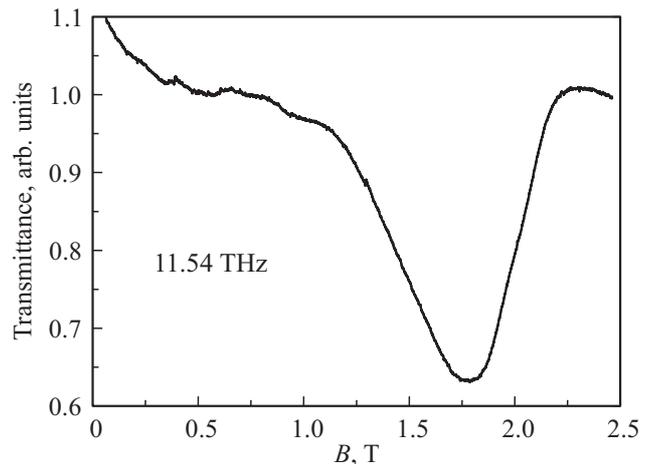
Для демонстрации возможности применения лазеров в спектроскопии полупроводников исследовались магнитопоглощение эпитаксиальной пленки  $\text{Hg}_{0.826}\text{Cd}_{0.174}\text{Te}$  и гетероструктуры  $\text{HgTe}/\text{Cd}_{0.7}\text{Hg}_{0.3}\text{Te}$  (номинальная толщина квантовой ямы составляла 6.3 нм) при  $T = 4.2 \text{ К}$ . В качестве приемников использовались кристаллы  $\text{Ge}:\text{Zn}$ . Прошедшее через образец излучение детектировалось приемником, сигнал с него усиливался и подавался на строб-интегратор.

### 3. Результаты и обсуждение

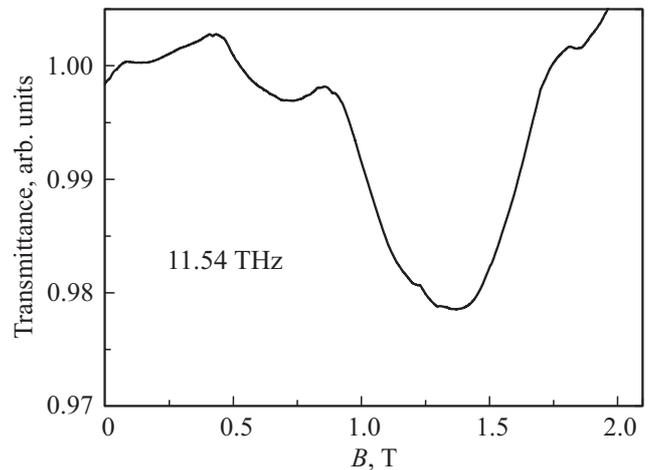
На рис. 1 представлены спектры излучения инжекционных  $\text{PbSnSe}$ -лазеров различного состава, полученные в диапазоне температур от 18 до 80 К (для лазеров 1156, 1159, 63n и 1144 состав соответствует содержанию Sn  $x = 0.10, 0.11, 0.12, 0.65$ ). Хорошо видно, что имеющийся набор лазеров при варьировании температур в указанном интервале позволяет перекрыть диапазон от 7 до 26 ТГц. Отметим, что частота излучения определяется шириной запрещенной зоны, а следовательно, может практически непрерывно перестраиваться в рабочем интервале температур. Поскольку, как уже отмечалось во Введении, существующие ККЛ не могут работать в



**Рис. 1.** Спектры излучения лазерных диодов на основе  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  различного состава, (номера образцов указаны) при температурах 18 (1), 40 (2), 60 (3), 70 (4), 80 К (5). Спектральное разрешение  $4 \text{ см}^{-1}$ .



**Рис. 2.** Спектр магнитопоглощения в эпитаксиальной пленке  $\text{Hg}_{0.826}\text{Cd}_{0.174}\text{Te}$ , снятый с помощью  $\text{PbSnSe}$ -лазера при  $T = 4.2 \text{ К}$ .



**Рис. 3.** Спектр магнитопоглощения в гетероструктуре  $\text{HgTe}/\text{Cd}_{0.7}\text{Hg}_{0.3}\text{Te}$ , снятый с помощью  $\text{PbSnSe}$ -лазера при  $T = 4.2 \text{ К}$ .

диапазоне 5–11 ТГц, данные лазеры оказываются уникальными для прикладных и научных исследований.

Для демонстрации возможности применения лазеров для задач спектроскопии использовались эпитаксиальная пленка  $\text{Hg}_{0.826}\text{Cd}_{0.174}\text{Te}$  и гетероструктура  $\text{HgTe}/\text{Cd}_{0.7}\text{Hg}_{0.3}\text{Te}$  при  $T = 4.2 \text{ К}$ . На рис. 2 представлена зависимость пропускания эпитаксиальной пленки от величины магнитного поля  $B$ . В спектре наблюдается мощная линия поглощения. Положение и интенсивность этой линии соответствует межзонному переходу (между уровнями Ландау подзоны тяжелых дырок и зоны проводимости)  $2 \rightarrow -1$  [5]. Спектр пропускания, измеренный в гетероструктуре  $\text{HgTe}/\text{Cd}_{0.7}\text{Hg}_{0.3}\text{Te}$ , представлен на рис. 3. В спектре наблюдается одна достаточно широкая линия. Положение этой линии хорошо согласуется с предыдущими исследованиями, выполненными методами фурье-спектроскопии [6].

## Заклучение

Таким образом, на основе твердого раствора  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  разработаны диффузионные лазеры для широкой области спектра (7–40 мкм). Исследованы спектры излучения этих лазеров  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  в интервале температур  $T = 18–80$  К. Показано, что лазеры перестраиваются с температурой в широких пределах, что позволяет перекрыть диапазон частот 7–26 ТГц. Показана возможность использования данных лазеров для спектроскопии твердого тела и, в частности, для магнитоспектроскопии узкозонных полупроводниковых структур HgCdTe.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-02-05470) и РАН. В работе использовано оборудование ЦКП „Физика и технология микро- и наноструктур“.

## Список литературы

- [1] D. Van der Weide. *Optics & Photonics News*, **14** (4), 48 (2003).
- [2] A.R. Calawa, J.O. Dimmock, T.C. Harman, I. Melngailis. *Phys. Rev. Lett.*, **23**, 7 (1969).
- [3] И.И. Засавицкий. *Тр. ФИАН (Оптические и электрические свойства полупроводников)*, **224**, 3 (1993).
- [4] Л.Н. Курбатов, А.Д. Бригов, С.М. Каравасев, С.Д. Савченко, С.Н. Максимовский, И.И. Овчинников, М.М. Рзаев, П.М. Старик. *Письма ЖЭТФ*, **37**, 422 (1983).
- [5] А.В. Иконников, М.С. Жолудев, В.И. Гавриленко, Н.Н. Михайлов, С.А. Дворецкий. *ФТП*, **47**, 1569 (2013).
- [6] M.S. Zholudev, A.V. Ikonnikov, F. Teppe, M. Orlita, K.V. Maremyanin, K.E. Spirin, V.I. Gavrilenko, W. Knap, S.A. Dvoretzkiy, N.N. Mikhailov. *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 534 (2012).

Редактор Л.Я. Шаронова

## The long-wave injection lasers based on solid solution $Pb_{1-x}Sn_xTe$ and their use in solid-state spectroscopy

K.V. Maremyanin<sup>+,\*</sup>, A.V. Ikonnikov<sup>+,\*</sup>,  
A.V. Antonov<sup>+,\*</sup>, V.V. Rumyantsev<sup>+,\*</sup>, S.V. Morozov<sup>+,\*</sup>,  
L.S. Bovkun<sup>+</sup>, K.R. Umbetalieva<sup>‡</sup>, E.G. Chizhevskiy<sup>‡</sup>,  
I.I. Zasavitskiy<sup>‡</sup>, V.I. Gavrilenko<sup>+,\*</sup>

<sup>+</sup> Institute for Physics of Microstructures,  
Russian Academy of Sciences,  
603950 Nizhniy Novgorod, Russia

<sup>\*</sup> Lobachevsky State University of Nizhniy Novgorod,  
603950 Nizhny Novgorod, Russia

<sup>‡</sup> Lebedev Physical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
119991 Moscow, Russia

**Abstract** Diffusion lasers on the basis of  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  solid solution were developed for a wide spectral range (7–40  $\mu\text{m}$ ). The emission spectra of these lasers were investigated in the temperature range 18–80 K. It is shown that emission wavelength can be continuously adjusted in a wide spectral range by changing the operating temperature allowing to cover 7–26 THz spectral range. The possibility of implementing these lasers for spectroscopy of solids, in particular magneto-optical spectroscopy of narrow-gap HgCdTe based structures, is demonstrated.