

Терагерцовые инжекционные лазеры на основе твердого раствора PbSnSe с длиной волны излучения до 50 мкм и их использование для магнитоспектроскопии полупроводников

© К.В. Маремьянин¹, А.В. Иконников², Л.С. Бовкун¹, В.В. Румянцев¹, Е.Г. Чижевский³,
И.И. Засавицкий³, В.И. Гавриленко¹

¹ Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),
119991 Москва, Россия

³ Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

E-mail: kirillm@ipmras.ru

(Получена 25 апреля 2018 г. Принята к печати 7 мая 2018 г.)

На основе твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xSe$ созданы и исследованы длинноволновые диффузионные инжекционные лазеры, излучающие вплоть до рекордно большой длины волны 50.4 мкм. Монокристаллы $Pb_{1-x}Sn_xSe$ выращивались из паровой фазы в условиях свободного роста. На примере узкозонного полупроводника HgCdTe и гетероструктуры с квантовой ямой показана возможность использования разработанных лазеров для спектроскопии твердого тела.

DOI: 10.21883/FTP.2018.12.46762.42

1. Введение

Создание компактных источников излучения для дальней инфракрасной (ИК) или терагерцовой (ТГц) области спектра остается актуальной задачей. Терагерцовый бум, охвативший научные группы в различных странах мира, обусловлен перспективами широких практических приложений ТГц излучения. Особое практическое значение имеют полупроводниковые инжекционные лазеры, обладающие относительно узкой линией излучения и широким интервалом перестройки частоты генерации f , что в сочетании с экономичностью питания и малыми габаритами лазеров делает их перспективными для различных применений. Наиболее значительные результаты в этом направлении достигнуты с использованием квантовых каскадных лазеров (ККЛ), которые работают в широком спектральном диапазоне 2.5–250 мкм. Однако имеется спектральное окно 24–64 мкм ($f = 12.5–4.7$ ТГц), где ККЛ практически не работают. Длинноволновая граница этой „запрещенной зоны“ генерации ККЛ обусловлена близостью полосы остаточных лучей в используемых материалах GaInAs/AlInAs и GaAs/AlGaAs, где сильно решеточное поглощение, коротковолновая граница определяется областью фононного поглощения в используемых материалах. Отметим, что в 2015 г. появилось сообщение о создании ККЛ на основе гетеропары GaN/AlGaN с более высокими частотами оптических фононов. Было получено излучение на длинах волн 43 и 56 мкм при гелиевой температуре [1], но дальнейшего развития эта работа пока не получила.

С другой стороны, классические диодные лазеры на межзонных переходах практически не разрабатывались для области спектра > 20 мкм. Были лишь одиночные

достижения на длинах волн 26 мкм без магнитного поля и 31 мкм с магнитным полем [2], 40 мкм [3–5] и 46 мкм [6]. В нашей последней работе была получена генерация на длине волны 46.5 мкм [7]. Во всех случаях материалом служил твердый раствор $Pb_{1-x}Sn_xSe(Te)$.

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 $Pb_{1-x}Sn_xSe$ с шириной запрещенной зоны ~ 30 мэВ (длина волны излучения ~ 40 мкм), выращиваемых на типичных бинарных подложках 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 работают лишь при низких температурах (< 100 К), что неудобно для практических применений.

В работах [8,9] проводились подробные исследования интегральной интенсивности фотолюминесценции эпитаксиальных слоев твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $Pb_{1-x}Sn_xSe$ соответственно в зависимости от состава, концентрации носителей заряда, температуры и магнитного поля. Было показано, что интенсивность фотолюминесценции в обоих материалах резко падает в области энергий менее 40–50 мэВ и граница спада зависит от концентрации носителей заряда, т.е. от близости частоты излучения и плазменной частоты в

материале. Кроме того, было показано, что для создания лазеров предпочтительнее использование твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xSe$, поскольку в сильно анизотропном твердом растворе $Pb_{1-x}Sn_xTe$ имеет место безызлучательная междолинная оже-рекомбинация. Эти результаты по фотолюминесценции и были отправной точкой для изучения электролюминесценции в твердом растворе $Pb_{1-x}Sn_xSe$ в области энергий < 50 мэВ и для создания длинноволновых инжекционных лазеров.

Целью данной работы являлось получение лазерной генерации в дальней ИК области спектра вплоть до рекордной длины волны излучения по диффузионным лазерам на основе твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xSe$. Были исследованы зависимости интегральной интенсивности излучения от тока накачки и спектры излучения инжекционных лазеров $Pb_{1-x}Sn_xSe$. Также в работе показана 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 исследовались инжекционные полупроводниковые лазеры на основе твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$, работающие в импульсном режиме. Для получения генерации излучения в терагерцовой области нами был выбран твердый раствор $Pb_{1-x}Sn_xSe$, который, как уже отмечалось, обладает рядом преимуществ по сравнению с твердым раствором $Pb_{1-x}Sn_xTe$: он отличается небольшим (~ 2) коэффициентом анизотропии эффективных масс электронов и дырок в точке L зоны Бриллюэна, что важно для снижения междолинной оже-рекомбинации при повышенной температуре и высоких уровнях легирования, также кристаллы $Pb_{1-x}Sn_xSe$ легче скальваются по кристаллографической плоскости (100), что облегчает изготовление резонаторов. Для материала $Pb_{1-x}Sn_xSe$ при $x = 0.15$ (при температура $T = 4.2$ К) имеет место инверсия зоны проводимости и валентной зоны, т. е. ширина запрещенной зоны обращается в нуль.

Выращивание монокристаллов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ проводилось по механизму роста из паровой фазы в условиях свободного роста (без затравки). Состав задавался шихтой и определялся методом рентгеновского микроанализа. Для гомогенизации кристалла и для увеличения подвижности носителей заряда применялся длительный (более месяца) отжиг монокристаллических шайб как n -, так и p -типа проводимости. Далее монокристаллы ориентировали в кристаллографическом направлении $[100]$ и перпендикулярно этому направлению разрежали на пластины толщиной ~ 1 мм с помощью проволочной пилы. При проволочной резке этих „мягких“ кристаллов толщина нарушенного слоя может достигать десятков мкм в зависимости от режима резки. Поэтому при

необходимости применялась химико-динамическая полировка. В данной работе использовались кристаллы n -типа проводимости с $x = 0.11-0.12$. Концентрация и подвижность электронов составляли соответственно $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $2 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при 77 К.

После удаления нарушенного слоя в пластине создавался $p-n$ -переход путем диффузии из диффузанта $Pb_{0.49}Se_{0.51}$ при температуре 425–450°С. Глубина $p-n$ -перехода при этом варьировалась от 10 до 50 мкм. С целью увеличения толщины i -слоя применялась двухступенчатая (по температуре) диффузия. Омические контакты изготавливались путем напыления In и Au соответственно на области n - и p -типа проводимости с последующим электрохимическим осаждением слоев Au, Pd и In. Из пластинки выкалывались лазерные кристаллики по плоскостям (100) с длиной резонатора 0.3–0.5 мм, которые припаивались индием к угольным медным держателям.

Исследования зависимостей интегральной интенсивности излучения от тока накачки инжекционных лазеров $Pb_{1-x}Sn_xSe$ проводились в импульсном режиме (длительность импульса 10 мкс, период повторения 1 мс). Для питания лазеров использовался электронный ключ, позволяющий получать импульсы заданных длительности, скважности и амплитуды, а также измерять напряжение и ток, проходящий через лазер. Образец монтировался в специальной вставке в транспортный гелиевый сосуд Дьюара СТГ-40 и погружался в жидкий гелий. Для детектирования излучения служил приемник излучения на основе Ge, легированного Zn.

Исследования спектров излучения проводились при температуре $T = 18$ К, лазер размещался в вакууме на медном хладопроводе в гелиевом криостате замкнутого цикла. Все измерения проводились в импульсном режиме (длительность импульса 10 мкс, период повторения 5 мс). Для записи спектров излучения использовался фурье-спектрометр BRUKER Vertex 80v, работающий в режиме пошагового сканирования, в качестве приемника излучения при этом использовался штатный кремниевый болометр. Разрешение спектрометра составляло 1 см^{-1} .

Лазеры работают в одномодовом режиме при небольшом (десятки процентов) превышении над пороговым значением тока. При сильном превышении этого значения в спектре излучения появляется серия эквидистантных продольных мод, на часть из которых накладываются поперечные моды, так как лазерный резонатор был образован путем скальвания четырех сторон кристалла. Для использования отдельной моды необходимо выделять моду с помощью монохроматора. Однако полная ширина спектра генерации получается относительно небольшой (десятки см^{-1} в зависимости от тока накачки лазера и температуры). Следовательно, такой источник квазимонохроматического излучения может быть использован для спектроскопии конденсированных сред, где ширины линий поглощения составляют $> 10 \text{ см}^{-1}$. Ранее авторами данной статьи уже было показано использование данных лазеров на основе

твёрдого раствора PbSnSe для магнитоспектроскопии узкозонных полупроводниковых структур HgCdTe, но только для длины волны излучения лазера 26 мкм [10].

Для демонстрации возможности применения лазеров в спектроскопии полупроводников исследовалось магнитопоглощение эпитаксиальной пленки Hg_{0.81}Cd_{0.19}Te (образец #110330) и гетероструктуры с квантовой ямой HgTe/Cd_{0.65}Hg_{0.35}Te (образец #160125, номинальная толщина квантовой ямы HgTe составляла 7.5 нм). Исследуемые образцы были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на полуизолирующих подложках GaAs(013) с эллипсометрическим контролем *in situ* состава и толщины в Институте физики полупроводников СО РАН [11]. Измерения магнитопоглощения в терагерцовом диапазоне проводились при $T = 4.2$ К на образцах размером 5×5 мм, которые располагались в центре сверхпроводящего соленоида (максимальная индукция магнитного поля $B = 2.8$ Тл). В качестве приемников использовались кристаллы Ge:Zn. Прошедшее через образец излучение инжекционного лазера Pb_{1-x}Sn_xSe детектировалось приемником, сигнал с него усиливался и подавался на строб-интегратор.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлен спектр излучения инжекционного лазера Pb_{1-x}Sn_xSe № 1224, измеренный с разрешением 1 см^{-1} при токе накачки 2.5 А при температуре $T = 18$ К. На вставке показана зависимость интегральной интенсивности излучения лазера от тока накачки I , полученная при температуре жидкого гелия, 4.2 К. Виден переход от спонтанного к вынужденному излучению при превышении порогового значения тока

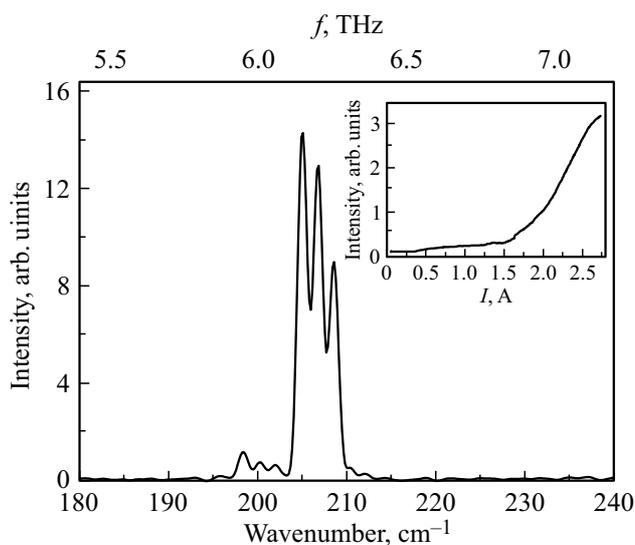


Рис. 1. Спектр излучения лазерного диода Pb_{1-x}Sn_xSe № 1224 при токе накачки 2.5 А и $T = 18$ К. На вставке — зависимость интегральной интенсивности излучения лазера от тока накачки при температуре жидкого гелия $T = 4.2$ К.

1.5 А, после чего наблюдается быстрый рост сигнала на приемнике Ge:Zn. На рис. 1 видна хорошо разрешаемая модовая структура спектра излучения. Рекордная длина волны излучения, которую впервые удалось получить на данных лазерах, составляет 50.4 мкм (198.4 см^{-1}). Следует отметить, что достигнутая длина волны, по нашему мнению, является далеко не предельной для лазеров на основе твёрдого раствора Pb_{1-x}Sn_xSe. При снижении концентрации носителей можно уменьшить плазменную частоту и таким образом сдвинуть границу прозрачности полупроводника в длинноволновую область вплоть до полосы остаточных лучей, которая, по оценкам, находится вблизи 70 мкм. Таким образом, для дальнейшего продвижения в терагерцовую область спектра необходимо снижать концентрацию свободных носителей заряда в активной области лазера и увеличивать толщину активной области.

Чтобы показать возможности применения инжекционных PbSnSe-лазеров для задач спектроскопии, использовались эпитаксиальная пленка Hg_{0.81}Cd_{0.19}Te и гетероструктура с квантовой ямой HgTe/Cd_{0.65}Hg_{0.35}Te шириной 7.5 нм.

На рис. 2 и 3 представлены зависимости пропускания эпитаксиальной пленки Hg_{0.81}Cd_{0.19}Te (#110330) от величины магнитного поля B , полученные с помощью лазера PbSnSe № 1178 (длина волны излучения 45 мкм) и лазера PbSnSe № 1224 (длина волны излучения 50 мкм) при $T = 4.2$ К. В спектрах наблюдается одна линия поглощения, соответствующая циклотронному переходу с нижнего уровня Ландау зоны проводимости $n = 0$ на уровень $n = 1$ (см. рис. 2 в [12]). Аналогичные переходы наблюдались авторами при исследовании магнитопоглощения этого образца с помощью фурье-спектрометра [12]. Положения пиков в спектрах магнитопоглощения, полученные разными методами, согласуются между собой и хорошо ложатся на теоретически рассчитанную зависимость энергии перехода $0 \rightarrow 1$ для твёрдого раствора Hg_{1-x}Cd_xTe при $x = 0.190$ (см. рис. 2 в [12]). Межзонные переходы в данном образце нами не наблюдались, поскольку их энергия ($> 350 \text{ см}^{-1}$) не попадала в исследуемый спектральный диапазон.

На рис. 4 представлен спектр магнитопоглощения гетероструктуры с квантовой ямой Hg(Cd)Te/Cd_{0.65}Hg_{0.35}Te шириной 7.5 нм (#160225), измеренный с помощью лазера PbSnSe № 1178 (длина волны излучения 45 мкм) при $T = 4.2$ К. В спектре наблюдается интенсивная линия поглощения в магнитном поле 1.5 Тл. Для интерпретации результатов были рассчитаны зависимости энергий уровней Ландау от магнитного поля электронов и дырок в рамках 8-зонной модели Кейна [13] (рис. 5). Номинально по ростовым параметрам квантовая яма представляла собой слой чистого HgTe, однако для достижения количественного согласия с экспериментом в расчете было предположено, что квантовая яма в этой структуре содержит 2% Cd. Из рис. 5 видно, что зонная структура является инвертированной, поскольку нижним уровнем Ландау в зоне проводимости является

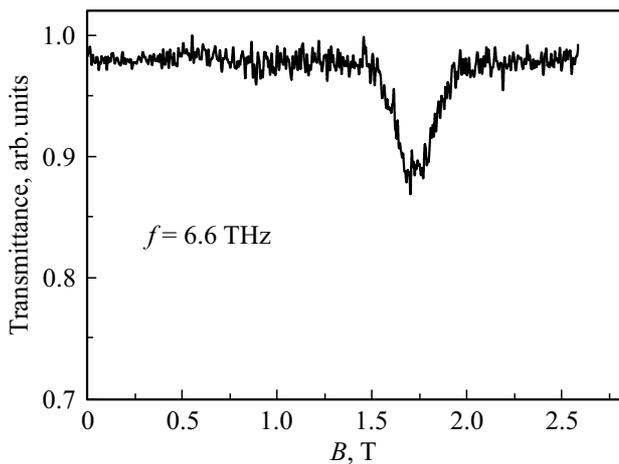


Рис. 2. Спектр магнитопоглощения в эпитаксиальной пленке $\text{Hg}_{0.81}\text{Cd}_{0.19}\text{Te}$, измеренный с помощью лазера PbSnSe № 1178 (длина волны излучения 45 мкм) при $T = 4.2$ К.

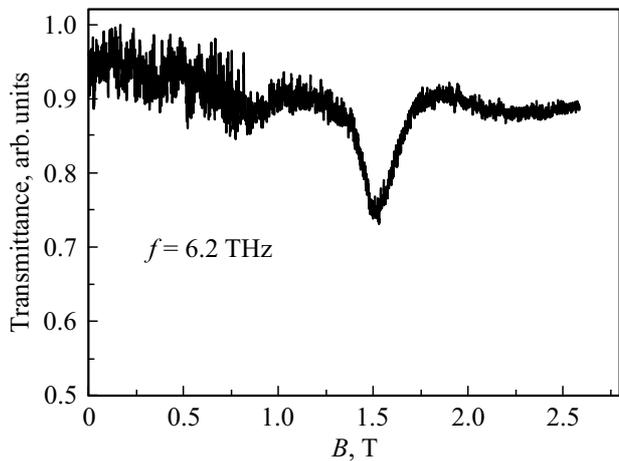


Рис. 3. Спектр магнитопоглощения в эпитаксиальной пленке $\text{Hg}_{0.81}\text{Cd}_{0.19}\text{Te}$, измеренный с помощью лазера PbSnSe № 1224 (длина волны излучения 50 мкм) при $T = 4.2$ К.

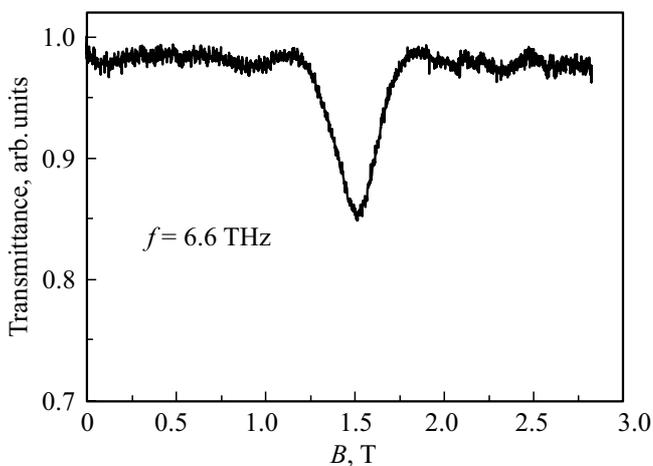


Рис. 4. Спектр магнитопоглощения в гетероструктуре с квантовой ямой $\text{Hg}(\text{Cd})\text{Te}/\text{Cd}_{0.65}\text{Hg}_{0.35}\text{Te}$ шириной 7.5 нм, измеренный с помощью лазера PbSnSe № 1178 (длина волны излучения 45 мкм) при $T = 4.2$ К.

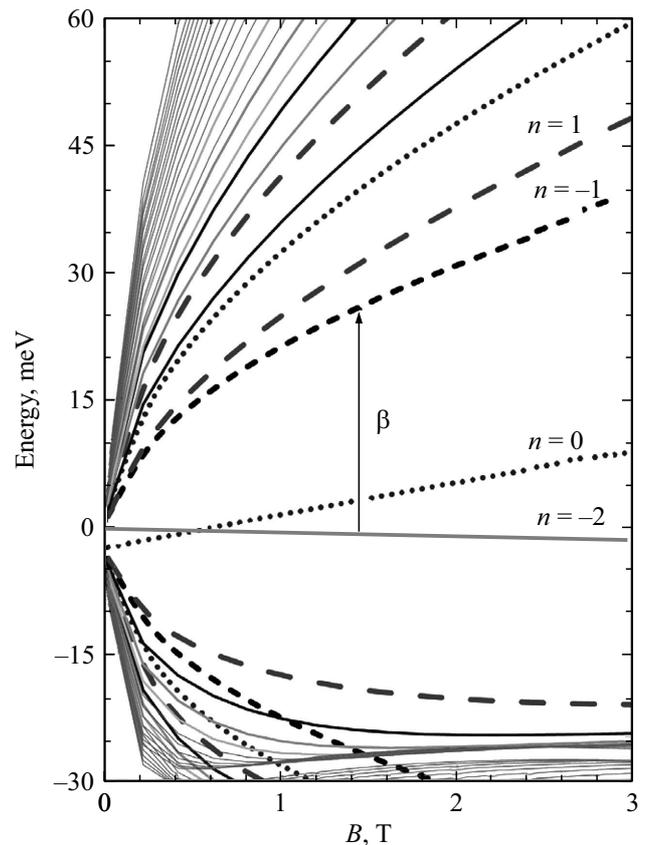


Рис. 5. Рассчитанные уровни Ландау для гетероструктуры с квантовой ямой $\text{Hg}_{0.98}\text{Cd}_{0.02}\text{Te}/\text{Cd}_{0.6}\text{Hg}_{0.4}\text{Te}$ шириной 7.5 нм. Числа соответствуют номерам n уровней Ландау. Стрелкой отмечен наблюдаемый переход $\beta: -2 \rightarrow -1$.

„дырочноподобный“ уровень $n = -2$, энергия которого линейно уменьшается с магнитным полем (ср., например, с [13]). Наблюдаемой в спектре магнитопоглощения на рис. 4 линии поглощения около значения магнитного поля 1.5 Тл соответствует известный разрешенный электродипольный переход $\beta: -2 \rightarrow -1$.

4. Заключение

Таким образом, на основе твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ созданы и исследованы длинноволновые диффузионные инжекционные лазеры и получена генерация на рекордно большой длине волны 50.4 мкм. Высококачественные монокристаллы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ выращивались из паровой фазы в условиях свободного роста. Показана возможность использования разработанных лазеров для спектроскопии твердого тела и в частности для магнито-спектроскопии узкозонных полупроводниковых структур HgCdTe .

Работа выполнена с использованием оборудования УСУ „Фемтоспектр“ ЦКП ИФМ РАН при поддержке РФФИ (гранты № 15-02-05470, 18-02-00309) и программы президиума РАН № 9 „Терагерцовая оптоэлектроника“.

ника и спинтроника“. Авторы признательны Н.Н. Михайлову, С.А. Дворецкому за предоставленные образцы структур HgCdTe и В.Я. Алешкину за разработанную программу расчета уровней Ландау в квантовых ямах HgCdTe.

Список литературы

- [1] H. Hirayama, W. Terashima. Proc. SPIE, **9585**, 958504 (2015).
- [2] A.R. Calawa, J.O. Dimmock, T.C. Harman, I. Melngailis. Phys. Rev. Lett., **23**, 7 (1969).
- [3] Г.С. Баронов, Д.К. Бронников, И.И. Засавицкий, С.М. Каравасев, А.С. Разумов, А.П. Шотов. *Тез. докл. XIX Всес. съезда по спектроскопии* (Томск, Россия, 1983) ч. IV, с. 25.
- [4] И.И. Засавицкий, А.В. Матвеев, Б.Н. Мационашвили, В.Т. Трофимов. ФТП, **20**, 214 (1986).
- [5] И.И. Засавицкий. Тр. ФИАН (Оптические и электрические свойства полупроводников), **224**, 3 (1993).
- [6] Л.Н. Курбагов, А.Д. Бритов, С.М. Каравасев, С.Д. Савченко, С.Н. Максимовский, И.И. Овчинников, М.М. Рзаев, П.М. Старик. Письма ЖЭТФ, **37**, 422 (1983).
- [7] К.В. Маремьянин, В.В. Румянцев, А.В. Иконников, Л.С. Бовкун, Е.Г. Чижевский, И.И. Засавицкий, В.И. Гавриленко. ФТП, **50**, 1697 (2016).
- [8] Д.М. Гуреев, И.И. Засавицкий, Б.Н. Мационашвили, А.П. Шотов. ФТП, **12**, 1743 (1978).
- [9] Д.М. Гуреев, О.И. Даварашвили, И.И. Засавицкий, Б.Н. Мационашвили, А.П. Шотов. ФТП, **13**, 1752 (1979).
- [10] К.В. Маремьянин, А.В. Иконников, А.В. Антонов, В.В. Румянцев, С.В. Морозов, Л.С. Бовкун, К.Р. Умбеталиева, Е.Г. Чижевский, И.И. Засавицкий, В.И. Гавриленко. ФТП, **49**, 1672 (2015).
- [11] S. Dvoretzky, N. Mikhailov, Y. Sidorov, V. Shvets, S. Danilov, B. Wittman, S. Ganichev. J. Electron. Mater., **39**, 918 (2010).
- [12] А.В. Иконников, М.С. Жолудев, В.И. Гавриленко, Н.Н. Михайлов, С.А. Дворецкий. ФТП, **47**, 1569 (2013).
- [13] L.S. Bovkun, A.V. Ikonnikov, V.Y. Aleshkin, K.E. Spirin, V.I. Gavrilenko, N.N. Mikhailov, S.A. Dvoretzki, F. Teppe, B. Piot, M. Potemski, M. Orlita. <https://arxiv.org/abs/1711.08783> (2018).

Редактор Л.В. Шаронова

Terahertz injection lasers based on the PbSnSe solid solution with emission wavelength up to 50 μm and their use for magnetospectroscopy of semiconductors

K.V. Maremyanin¹, A.V. Ikonnikov², L.S. Bovkun¹, V.V. Rumyantsev¹, E.G. Chizhevskii³, I.I. Zasavitskii³, V.I. Gavrilenko¹

¹ Institute for Physics of Microstructures, Russian Academy of Sciences, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

² Lomonosov Moscow State University (Faculty of Physics), 119991 Moscow, Russia

³ Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

Abstract Long wavelength diffusion diode (diffusive injection) lasers based on the Pb_{1-x}Sn_xSe solid solution have been developed (worked out, elaborated) and studied. The Pb_{1-x}Sn_xSe crystals have been grown by unseeded vapour growth method (from vapor phase in free-growth mode). The laser generation has been obtained up to the record wavelength of 50.4 μm . A possibility of developed laser application for the solid state spectroscopy has been demonstrated by the example of HgCdTe narrow gap semiconductor and quantum well heterostructure.

Публикация материалов Симпозиума завершена.