

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт им. П.Н.Лебедева Российской Академии Наук

На правах рукописи



Пашкеев Дмитрий Александрович

Оптические свойства эпитаксиальных слоев
твёрдого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$)

Специальность: 01.04.07 - "Физика конденсированного состояния"

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва - 2014

Работа выполнена в Лаборатории узкозонных полупроводников Отделения физики твердого тела Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской Академии Наук (ФИАН)

Научный руководитель:	Доктор физико-математических наук, профессор Засавицкий Иван Иванович (ФИАН)
Официальные оппоненты:	Доктор физико-математических наук, профессор Немов Сергей Александрович (СПбГПУ) Доктор физико-математических наук Горшунов Борис Петрович (ИОФ РАН)
Ведущая организация:	Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Защита состоится 29 сентября 2014 года в 12 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 002.023.03 при ФИАН по адресу: Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 53, ФИАН, конференц-зал.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФИАН www.lebedev.ru.

Автореферат разослан _____ 2014 года.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 119991 г. Москва, Ленинский проспект, д. 53, ФИАН, Отделение физики твердого тела.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 002.023.03 доктор физико-математических
наук, профессор



Казарян Мишик Айразатович

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Полупроводниковые соединения типа A^4B^6 (PbS, PbSe и PbTe) характеризуются узкой шириной запрещенной зоны ($E_g \sim 0,1$ эВ) и высоким значением показателя преломления ($N \sim 5$) [1]. На их основе успешно разрабатываются и применяются инжекционные лазеры (3 - 40 мкм [2, 3]) и приемники ИК излучения (2 - 15 мкм [4]). Этот спектральный диапазон включает полосы поглощения большинства многоатомных молекул и основные «атмосферные окна» в ИК области спектра. Области применения таких источников излучения являются молекулярная спектроскопия высокого разрешения, высокочувствительный спектральный газоанализ и оптическое гетеродинирование.

Существенное улучшение характеристик приборов достигнуто благодаря разработке гетероструктур, требующей широкого набора материалов. Одним из путей расширения такого набора является использование щелочноземельных (Sr^{2+} , Mg^{2+} и Ca^{2+}) и редкоземельных (Eu^{2+} , Yb^{2+} и Sm^{2+}) элементов в тройных твердых растворах на основе халькогенидов свинца. Перспективным элементом в этом отношении является европий [5]. Система $Pb_{1-x}Eu_xTe$ ($0 \leq x \leq 1$) является твердым раствором замещения со структурой типа NaCl. Добавление Eu позволяет сильно увеличить ширину запрещенной зоны и уменьшить показатель преломления. Так для PbTe они равны $E_g \approx 0,2$ эВ и $N \approx 6$, а для EuTe - $E_g \approx 2$ эВ и $N \approx 2$ [6]. При этом значения постоянных решеток у них близки. Это делает тройные растворы привлекательными для эпитаксиального роста слоев и гетероструктур, в том числе и квантоворазмерных, с высокой степенью кристаллического совершенства.

Гетероструктуры на основе этих материалов используются при проектировании высокоотражающих брэгговских зеркал и микрорезонаторов, например, для вертикально излучающих лазеров на длину волны излучения от 3,5 до 5 мкм [7, 8]. Особенность зеркал заключается в том, что благодаря высокому оптическому контрасту, достигаемому в четвертьволновой паре на основе твердого раствора $Pb_{1-x}Eu_xTe$ ($0 \leq x \leq 1$), удается получать коэффициент отражения $R > 99,9$ %, используя всего три пары. Для сравнения, чтобы достичь такого же отражения в брэгговском зеркале на основе материала $Al_xGa_{1-x}As$, необходимо вырастить более 10 пар. Для разработки таких приборов необходимо знать, как изменяются энергетический спектр и оптические свойства твердого раствора $Pb_{1-x}Eu_xTe$ ($0 \leq x \leq 1$) в зависимости от содержания Eu. Поэтому их изучение имеет значение не только с фундаментальной, но и с практической точки зрения.

Свойства твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$) изучались в основном только для составов, близких к нулю и единице. Большой интерес представляют изменение его зонной структуры в зависимости от содержания Eu во всем диапазоне составов и ее взаимосвязь с оптическими константами и излучательной рекомбинацией.

Цель диссертационной работы

Целью настоящей работы является исследование изменения зонной структуры (зоны проводимости и валентной зоны) и оптических свойств полупроводникового твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$) во всем диапазоне составов, а также проведение анализа свойств материала для разработки брэгговских зеркал и микрорезонаторов для средней инфракрасной области спектра.

Для реализации поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Установить оптимальные условия роста материала и получить качественные эпитаксиальные слои и гетероструктуры, выращиваемые методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках (111)BaF₂.

2. Изучить фотолюминесценцию (ФЛ) и спектры пропускания эпитаксиальных слоев твердого раствора в зависимости от содержания Eu и температуры. Определить изменения ширины запрещенной зоны и показателя преломления материала с изменением состава и температуры.

3. Разработать программное обеспечение для расчета спектров пропускания многослойных структур на основе метода матрицы переноса. Провести анализ изменения спектров пропускания брэгговских зеркал и микрорезонаторов в зависимости от состава материала слоев, их толщины и количества.

Научная новизна

В работе впервые предложена схема перестройки валентной зоны и зоны проводимости твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$) в зависимости от содержания Eu во всем диапазоне составов. В ней показано, что в области составов $x \sim 0,1$ происходит смена абсолютного минимума ($L \rightarrow X$) дна зоны проводимости, а в области $x \sim 0,85$ - смена абсолютного максимума валентной зоны ($L \rightarrow \Gamma$). Это позволяет объяснить изменения люминесценции твердого раствора, и вид, получаемых зависимостей $E_g(x)$ и $N(x)$.

Впервые изучены зависимости ширины запрещенной зоны и дисперсии показателя преломления ниже края поглощения от содержания Eu и температуры для всей области

составов x . Установлено, что зависимости $E_g(T)$ для составов $0 \leq x \leq 0,11$, имеют широкую линейную область со стороны высоких температур, с положительным коэффициентом dE_g/dT . С увеличением содержания Eu этот коэффициент уменьшается и для EuTe становится отрицательным. Определена точка инверсии знака коэффициента dE_g/dT . Показано, что для зависимости $N(T)$ характерно обратное поведение.

Научная и практическая значимость работы

Результаты оптических измерений эпитаксиальных слоев твердого раствора $Pb_{1-x}Eu_xTe$ ($0 \leq x \leq 1$) использовались при изучении зонной структуры материала, и имеют практическое значение при разработке четвертьволновых брэгговских зеркал и микрорезонаторов.

Проведенный численный анализ спектров пропускания таких структур с использованием полученных результатов позволил создать и продемонстрировать работу вертикально излучающего одномодового лазера для спектрального диапазона 4 – 5 мкм. Данные устройства в дальнейшем могут применяться для различных задач спектрального газоанализа.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Разработана и реализована комплексная методика характеристики эпитаксиальных слоев твердого раствора $Pb_{1-x}Eu_xTe$ ($0 \leq x \leq 1$)/BaF₂. Определены оптимальные условия роста твердого раствора, осуществляемого методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках (111)BaF₂. Созданы качественные эпитаксиальные слои и гетероструктуры для инфракрасной оптоэлектроники.

2. Предложена схема перестройки валентной зоны и зоны проводимости твердого раствора $Pb_{1-x}Eu_xTe$ ($0 \leq x \leq 1$) в зависимости от содержания Eu. В соответствии с ней в области составов $x \sim 0,1$ происходит смена абсолютного минимума дна зоны проводимости с L -точки зоны Бриллюэна ($6p$ -орбиталь Pb) на X -точку ($5d$ -орбиталь Eu). При этом оптические переходы становятся непрямыми, и происходит рассеяние неравновесных носителей заряда в X -долину. При дальнейшем увеличении состава в области $x \sim 0,85$ изменяется абсолютный максимум валентной зоны с L -точки ($5p$ -орбиталь Te) на Γ -точку ($4f$ -орбиталь Eu).

3. Установлено, что в соответствии со схемой изменения зонной структуры твердого раствора, интенсивность излучательной рекомбинации с увеличением x уменьшается, при $x \sim 0,1$ падает более чем на порядок, и для составов $0,2 < x \leq 0,32$ люминесценция не наблюдается. Зависимости от x ширины запрещенной зоны и показателя преломления ниже

края поглощения нелинейны и в областях перестройки зоны проводимости и валентной зоны имеют изгибы. Показано, что в области составов $x \sim 0,5$ происходит инверсия знака коэффициента dE_g/dT . С ростом температуры E_g для составов с $x < 0,5$ увеличивается, а при $x > 0,5$ - уменьшается. Для $N(T)$ характерна обратная зависимость: при $x < 0,5$ он уменьшается с ростом температуры, а при $x > 0,5$ - увеличивается.

4. Проведен численный анализ спектров пропускания брэгговских зеркал и микрорезонаторов на основе твердого раствора $Pb_{1-x}Eu_xTe$ ($0 \leq x \leq 1$) в зависимости от целевой длины волны излучения и количества четвертьволновых пар в зеркалах. В соответствии с результатами расчетов разработаны брэгговские зеркала и микрорезонаторы с использованием гетеропары $Pb_{0,94}Eu_{0,06}Te/EuTe$ для средней ИК области спектра. Созданы одномодовые лазеры с вертикальным выводом излучения при оптической накачке и азотной температуре, излучающие в области окна прозрачности атмосферы 4,2 – 5,3 мкм.

Публикации и апробация работы

По теме диссертации опубликованы 3 статьи в реферируемых журналах, и сделаны доклады на 10-ой и 11-ой Российских конференциях по физике полупроводников (2011 и 2013), 4-ой Всероссийской молодежной конференции "Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики" (2011), 3-ем Симпозиуме "Полупроводниковые лазеры: физика и технология" (2012), Научной сессии НИЯУ МИФИ (2012), и на семинарах Отделения физики твердого тела ФИАН.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка используемой литературы и приложения. Общий объем работы составляет 105 страниц. Количество рисунков - 60, таблиц – 5. Список литературных ссылок содержит 110 наименований.

Основное содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность исследования оптических свойств твердого раствора $Pb_{1-x}Eu_xTe$ ($0 \leq x \leq 1$), сформулированы цели работы, показана научная и практическая значимость работы, представлены выносимые на защиту положения.

Глава 1 посвящена созданию качественных эпитаксиальных слоев твердого раствора $Pb_{1-x}Eu_xTe$ ($0 \leq x \leq 1$) и гетероструктур на их основе, получаемых методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ). Описана методика характеристики материала: определение

толщины, состава и морфологии поверхности слоев на растровом электронном микроскопе, проведение рентгеноструктурного анализа, определение электрофизических свойств, контроль однородности слоев при помощи низкотемпературной фотолуминесценции (ФЛ) (возбуждение осуществлялось в импульсном режиме с длиной волны $\lambda = 1$ мкм).

На основе микроструктурного анализа и измерений ФЛ, показано, что однородные эпитаксиальные слои получаются только при определенных условиях роста, в частности, при температуре роста ($t_{\text{роста}}$) образцов от 400 до 420 °С. При отклонении температуры роста от оптимального значения ($t_{\text{роста}} < 400$ °С) в образцах наблюдались области (с характерным размером ~ 20 мкм), в которых сконцентрированы небольшие «капли» ~ 1 мкм. В этом случае в спектрах ФЛ помимо основной линии излучения (зона-зонные переходы) присутствовала дополнительная группа линий, обусловленная этими неоднородностями.

Дополнительная группа линий относительно основной располагается со стороны меньших энергий (что соответствует твердому раствору с меньшим x). Это согласуется с измерениями состава в области скопления капель, которые показали, что содержание Eu в них меньше, чем в самом образце. Дополнительная группа линий наблюдалась только для образцов с $x > 0,03$, причем ее ширина тем больше, чем больше x . Её наличие, а также интенсивность, форма и количество линий в ней изменяются в зависимости от точки возбуждения лазерным лучом на поверхности образца. При оптимизации условий выращивания и $t_{\text{роста}} > 400$ °С эта группа не наблюдалась. Интенсивность излучения основной линии имеет максимальное значения для образцов, выращенных при $t_{\text{роста}} \approx 420$ °С.

Глава 2 посвящена изучению зонной структуры и излучательной рекомбинации твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$) в зависимости от содержания Eu. Приводятся основные результаты измерений ФЛ эпитаксиальных слоев твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0,32$), в частности: интегральной интенсивности и спектров излучения в зависимости от состава x , уровня возбуждения и температуры.

На Рис. 1 показана зависимость среднего значения интегральной интенсивности ФЛ от состава при 77,4 К. Интенсивность приведена в относительных единицах, при этом величина интенсивности излучения, наблюдаемая для PbTe ($x = 0$), принята за единицу. Ошибка измерения рассчитывалась как среднее отклонение значений, полученных для разных образцов одного состава и с различных точек возбуждения одного образца. Как видно из рисунка, для составов $x > 0,03$ интенсивность начинает резко уменьшаться и для $x = 0,11$ падает более чем на порядок. В области составов $0,23 \leq x \leq 0,32$ излучательная рекомбинация не наблюдалась.

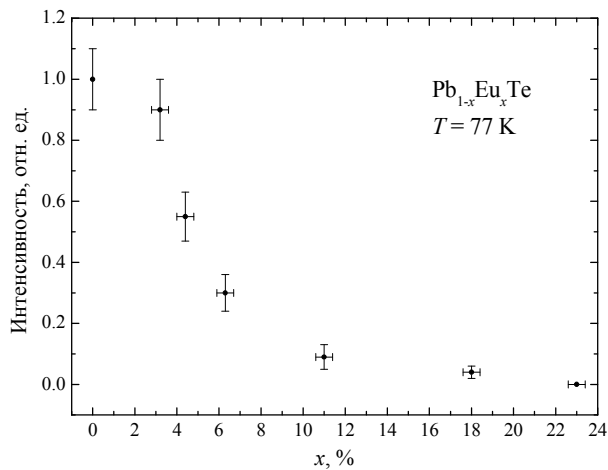


Рис. 1. Зависимость среднего (по образцам) значения интегральной интенсивности ФЛ эпитаксиальных слоев $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0,23$) от состава при 77 К.

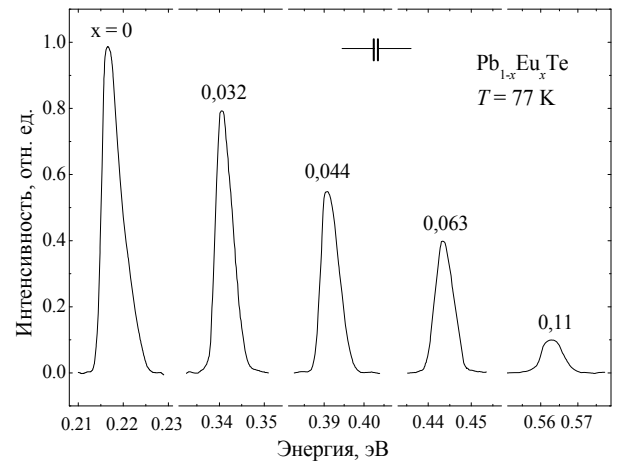


Рис. 2. Зависимость спектров ФЛ эпитаксиальных слоев $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0,11$) от состава x при 77 К и одинаковом уровне возбуждения ($5 \cdot 10^5 \text{ Вт/см}^2$).

На Рис. 2 в зависимости от состава показаны спектры ФЛ твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0,11$) при 77 К. Измерения проводились при одинаковых условиях (интенсивность возбуждения в импульсе $I \approx 5 \cdot 10^5 \text{ Вт/см}^2$ и энергетическое разрешение монохроматора 1 мэВ). Из рисунка видно, что для всех составов спектры состоят из одной линии излучения. С увеличением содержания Eu в твердом растворе её интенсивность уменьшается, а форма изменяется.

Форма спектра излучения PbTe асимметричная, так как прямые излучательные переходы происходят между зоной проводимости L_6^- и валентной зоной L_6^+ . В этом случае при малом уровне возбуждения, наблюдается линия спонтанного излучения, характеризующаяся резким краем со стороны малых энергий и экспоненциально спадающим высокоэнергетическим хвостом. При увеличении уровня возбуждения на ее фоне появляется линия вынужденного излучения, располагающаяся в области малых энергий и имеющая более узкую симметричную форму.

Такая асимметрия наблюдается для образцов с $x < 0,06$, и она уменьшается с ростом x . При $x > 0,06$ форма линии становится симметричной. Ширина линий излучения для всех составов приблизительно одинакова и составляет около 5 мэВ, что говорит о том, что излучение близко к вынужденному ($k_0T = 6,8 \text{ мэВ}$ при 77,4 К).

Для анализа результатов измерения люминесценции твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ в зависимости от состава на Рис. 3 показано энергетическое положение линий излучения для $0 \leq x \leq 0,18$ при 77 К (точки) и края поглощения для $0 \leq x \leq 1$ при 80 К (кружочки). Для наглядности кружочки на кривой $k_{\text{edge}}(x)$ при $x > 0,1$ соединены пунктирной линией. Треугольниками показано положение линий излучения, полученные в работах [9] для составов $0,8 \leq x \leq 1$ при 2 К и [10] для $x = 1$ при 1,7 К.

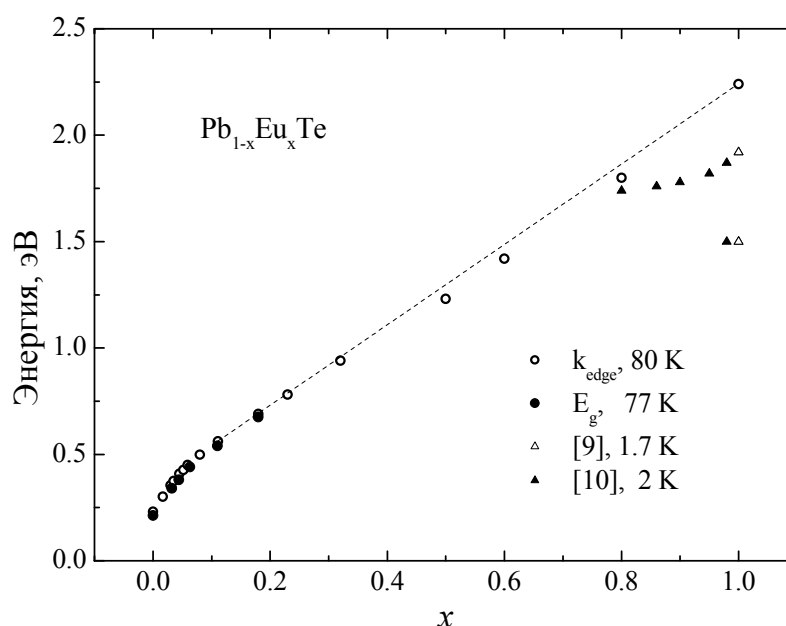


Рис. 3. Зависимость ширины запрещенной зоны при 77 К и края поглощения при 80 К твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ от состава. Треугольниками для сравнения показаны положения линий излучения, полученные в работах [9, 10] из измерений ФЛ при $T \leq 2$ К.

Как видно из рисунка, в области малых составов данные по ФЛ совпадают по энергии с положением края поглощения. Обе кривые имеют изгиб в области $x \approx 0,06$. Для составов, близких к EuTe , в спектре излучения присутствуют две линии, расположенные ниже края поглощения. Первая линия в области энергий 1,5 эВ связывается с наличием дефектов, при $x < 0,98$ она не наблюдается. Вторая линия излучения в области энергий 1,9 эВ связывается с образованием нижележащего состояния X-долины зоны проводимости. Такие переходы по правилам отбора запрещены, но, благодаря образованию магнитного полярона, вследствие обменного взаимодействия между электронами зоны проводимости и локализованными

электронами $4f$ орбитали иона Eu^{2+} , становятся разрешенными. С уменьшением содержания Eu эта линия смещается в сторону меньших энергий и имеет слабый изгиб при $x \sim 0,85$.

Исходя из приведенных данных, можно построить схему изменения зонной структуры твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ для всей области составов $0 \leq x \leq 1$ (Рис. 4). Так как Te является общим элементом для всех составов, то для удобства при построении за основу была выбрана его $5p$ -орбиталь, формирующая валентную зону PbTe и участвующая в формировании валентной зоны EuTe. Ее положение по энергии было принято за ноль для всех составов. Потолок валентной зоны EuTe определяется сильно локализованными $4f$ -состояниями Eu, расположенными по энергии выше p -орбитали Te на $\sim 0,1$ эВ [6]. Зона проводимости PbTe определяется $6p$ -орбиталями Pb. А зона проводимости EuTe формируется резонансно расположенными $5d$ - и $6s$ -орбиталями Eu.

В PbTe ширина запрещенной зоны составляет $E_g \approx 0,2$ эВ, с добавлением Eu она начинает увеличиваться, и наклон прямой на Рис. 4, отражающей положение дна зоны проводимости до $x \sim 0,1$, равен наклону кривой $E_g(x)$ на Рис. 3 до точки изгиба. При этом поглощение и излучение происходят примерно с одной и той же энергией.

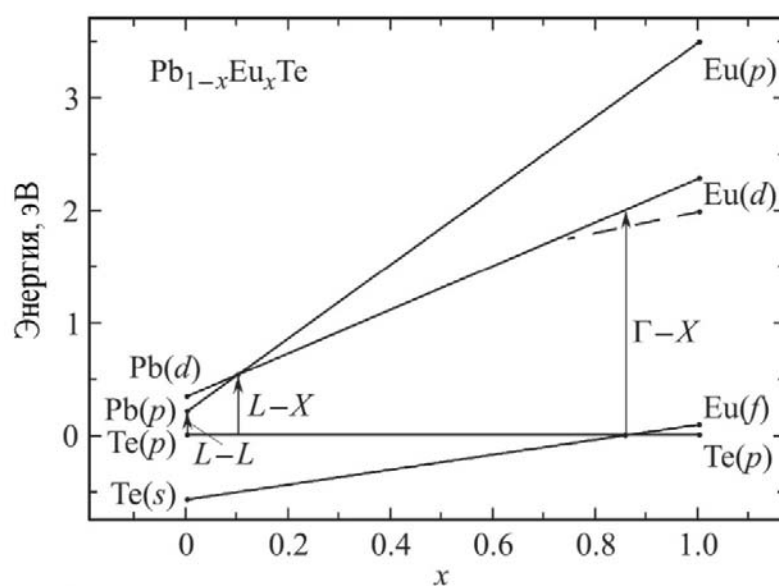


Рис. 4. Зависимость зонной структуры твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ от состава.

Для составов с содержанием Eu, близким к единице (правая часть Рис. 4), наблюдается более сложная картина. Поглощение и излучение происходят с участием разных по энергии состояний зоны проводимости, показанных соответственно прямой и пунктирной линией.

Исходя из расчетов зонной структуры и вероятностей переходов в EuTe , было получено [11], что поглощение происходит на более высокое энергетическое состояние, минимум которого расположен в точке Γ при антиферромагнитном порядке или в точке X при парамагнитном порядке, а излучение происходит из более низкого по энергии состояния в точке X для обоих магнитных порядков.

Наблюдаемая точка изгиба в зависимостях положения края поглощения и линии излучения от состава на рис. 3 для $x \sim 0,1$ указывает на момент смены положения энергетических состояний, формирующих запрещенную зону. Уменьшение интегральной интенсивности ФЛ и дальнейшее ее затухание с увеличением содержания Eu позволяют предположить, что в первую очередь изменяется дно зоны проводимости $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$, и при $x > 0,1$ происходит смена абсолютного минимума ($L \rightarrow X$). Оптические переходы становятся непрямыми, люминесценция затухает, и происходит рассеяние неравновесных носителей заряда в X -долину. А наблюдаемая люминесценция для $x > 0,8$ появляется вследствие образования магнитного полярона. Она имеет максимум интенсивности при $x \sim 0,9$ и уменьшается с уменьшением содержания Eu [9]. Следует отметить, что в зависимости положения линии излучения от состава при $x \sim 0,85$ тоже присутствует небольшой изгиб. Это позволяет предположить, что для $x > 0,85$ потолок валентной зоны в основном определяется f -состояниями Eu и оптические переходы происходят из точки Γ зоны Бриллюэна.

Такая схема изменения зонной структуры твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$) хорошо согласуется с аналогичной схемой для твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$ ($0 \leq x \leq 1$), рассчитанной в работе [12], исходя из первых принципов.

В главе 3 рассматриваются оптические свойства твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$). Приводится методика определения дисперсии показателя преломления ниже края поглощения по спектрам пропускания эпитаксиальных слоев. Дается описание метода матрицы переноса, позволяющего численно рассчитывать спектры пропускания и отражения для многослойных структур.

Спектры пропускания эпитаксиального слоя $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ ($x = 0,059$) при температурах 80 и 295 К показаны на Рис. 5. Сплошной линией изображен спектр, измеренный на Фурье-спектрометре, а кружочками - расчетный, полученный методом матрицы переноса. На спектрах видна ярко выраженная последовательность интерференционных максимумов и минимумов. Длина волны излучения в материале (для спектрального диапазона от 1000 до 4000 см^{-1}) составляет по порядку величины от одной до четверти толщины образца ($d = 2,24$ мкм). Граница области пропускания при малых значениях волнового числа определяется

краем поглощения в BaF_2 , а при больших значениях - положением края запрещенной зоны твердого раствора, отмеченного на рисунке стрелкой k_{edge} . Как видно из рисунка, с увеличением температуры для данного x край поглощения смещается в сторону больших энергий, для $T = 80 \text{ K}$ $k_{\text{edge}} = 3640 \text{ cm}^{-1}$, а для $T = 295 \text{ K}$ $k_{\text{edge}} = 4160 \text{ cm}^{-1}$.

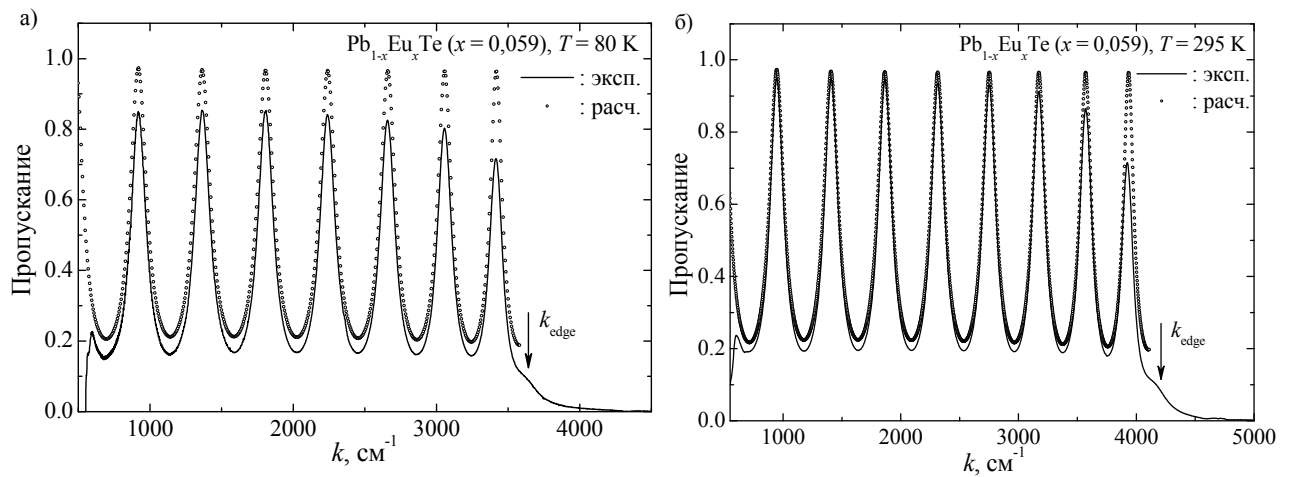


Рис. 5. Спектры пропускания эпитаксиального слоя твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ ($x = 0,059$) при температурах: а) 80 К, б) 295 К.

Используя условия возникновения экстремумов в спектрах пропускания эпитаксиальных слоев, можно рассчитать значения показателя преломления. Полученные таким образом дисперсионные зависимости $N(\lambda)$ для твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$) при температурах 80 и 295 К представлены на Рис. 6. Точками показаны значения N , рассчитанные по интерференционным максимумам спектров пропускания. Для сравнения, сплошными линиями показаны кривые, полученные методом подгонки расчетных спектров к экспериментальным. Для задания явного вида зависимости $N(\lambda)$ использовалось выражение Селмейра второго порядка ($i = 2$):

$$N^2(\lambda) = f_0 + \sum_i \frac{f_i \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2}, \quad (1)$$

где i – номер осциллятора, f_i – сила его резонансного поглощения, λ_i – длина волны поглощения.

С увеличением энергии фотона показатель преломления и его скорость изменения монотонно возрастают, достигая своего максимума при энергии, равной E_g твердого раствора. С увеличением содержания Eu в твердом растворе $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ значение N

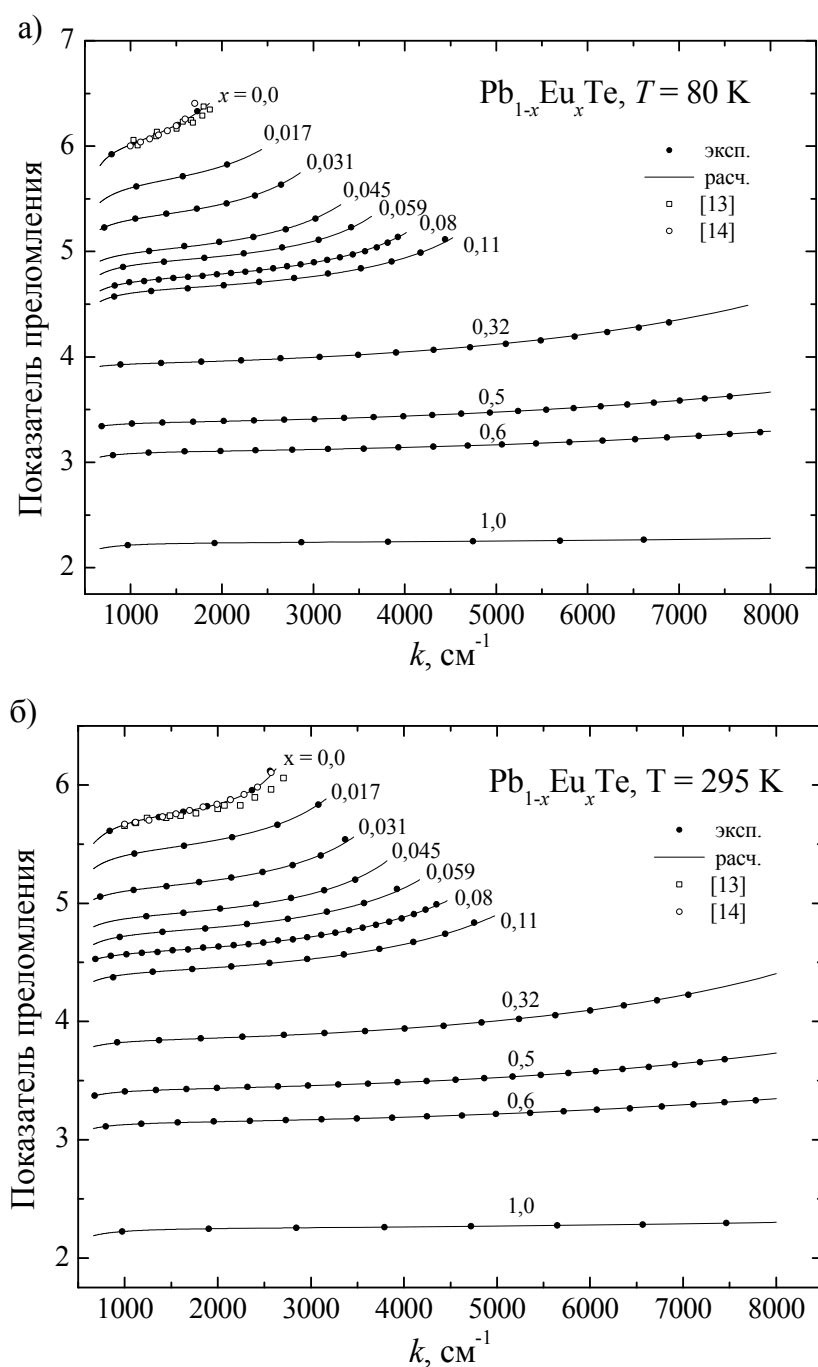


Рис. 6. Дисперсия показателя преломления твердого раствора $Pb_{1-x}Eu_xTe$ ($0 \leq x \leq 1$) ниже края поглощения при температурах: а) 80 К, б) 295 К.

уменьшается, и кривые становятся более пологими. Такое поведение показателя преломления обусловлено изменением положения края поглощения с изменением состава твердого раствора. Для больших x край сдвигается в сторону больших значений волнового числа,

поэтому дисперсия показателя преломления достигает асимптотического значения уже в рассматриваемом спектральном диапазоне.

Для анализа изменения показателя преломления в зависимости от содержания Eu, были построены зависимости $N(x)$ на определенной длине волны и при температурах 80 и 295 К. Значения N нелинейно убывают с ростом x и в области $x \approx 0,1$ имеют изгиб. С повышением температуры $N(\text{PbTe})$ уменьшается, а $N(\text{EuTe})$ увеличивается (соответственно $dE_g/dT = + 0,45 \text{ мэВ/К}$ для PbTe, $dE_g/dT = - 0,19 \text{ мэВ/К}$ для EuTe), поэтому кривые для разных температур имеют точку пересечения в области $x \sim 0,5$. Такое поведение N согласуется с изменением E_g твердого раствора в зависимости от состава. Для E_g характерна обратная зависимость (соотношение Мосса): для составов с $x < 0,5$ она увеличивается с ростом температуры, а с $x > 0,5$ – уменьшается.

Полученные аналитические выражения Селмейра для зависимостей $N(\lambda)$ имеют практическое значение. Они используются при анализе спектров пропускания как отдельных эпитаксиальных слоев, так и многослойных структур, например брэгговских зеркал. Так, на их основе были рассчитаны спектры пропускания слоев, которые приведены на Рис. 5 (кружочки). Расчетные спектры хорошо согласуются с экспериментальными, но амплитуды пропускания разные. Это связано с тем, что, при расчетах не учитывалось поглощение в слое. Для k ниже ширины запрещенной зоны оно невелико и определяется поглощением на свободных носителях (составляет $10 - 20 \text{ см}^{-1}$). Так, пропускание в максимуме в области малых частот достигает наибольшего значения равного $T_{np} = 0,98$ для расчетного спектра, а для измеренного $T_{np} \approx 0,95$ при 295 К, и $T_{np} \approx 0,85$ при 80 К. При этом положения экстремумов совпадают с хорошей точностью.

Глава 4 посвящена разработке и созданию на основе твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$) четвертьволновых брэгговских зеркал и микрорезонаторов для средней ИК области спектра. Дается описание основных принципов устройства подобных многослойных гетероструктур. С использованием метода матрицы переноса и полученных зависимостей $N(\lambda)$ и $E_g(x)$ проводится анализ их спектров пропускания в зависимости от материала, толщины и количества слоев. Приводятся результаты этого анализа, и определяется оптимальная гетеропара.

С точки зрения локализации электромагнитного поля в резонаторе (т.е. меньшего его проникновения в слои зеркала), увеличения ширины стоп-зоны и экономии материала, при технологическом процессе целесообразно подбирать гетеропары с наибольшим оптическим контрастом (C). Тогда необходимый коэффициент отражения зеркал на заданной длине

волны ($R \geq 99,9\%$) будет достигаться при меньшем количестве пар. Для твердого раствора PbEuTe значение C для гетеропары $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}/\text{EuTe}$ увеличивается с увеличением x , и достигает наибольшего значения при $x = 0$. Но материал зеркал нужно выбирать таким, чтобы в нем не было сильного поглощения в интересующем спектральном диапазоне (4 – 5 мкм). Так как в твердых растворах с содержанием Eu менее 5% в зависимости от температуры измерения поглощается излучение с длиной волны излучения более 3,5 мкм (энергией кванта менее 0,35 эВ), то оптимальной является гетеропара $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ ($x \approx 0,05$)/ EuTe с показателями преломления $\approx 5/2,23$ ($C \approx 0,38$) при $T = 80$ К и $\approx 4,8/2,25$ ($C \approx 0,36$) при $T = 295$ К.

На Рис. 7 показан спектр пропускания брэгговского зеркала при $T = 295$ К. Зеркало выращено на подложке BaF_2 и состоит из трех гетеропар $\text{Pb}_{0,94}\text{Eu}_{0,06}\text{Te}/\text{EuTe}$ с дополнительным четверть-волновым защитным слоем $\text{Pb}_{0,94}\text{Eu}_{0,06}\text{Te}$ и с толщинами, приблизительно равными 223/473 нм. На вставке показана фотография скола зеркала, сделанная на электронном микроскопе. Состав твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ приведен по технологическим данным, а толщины слоев измерены на электронном микроскопе.

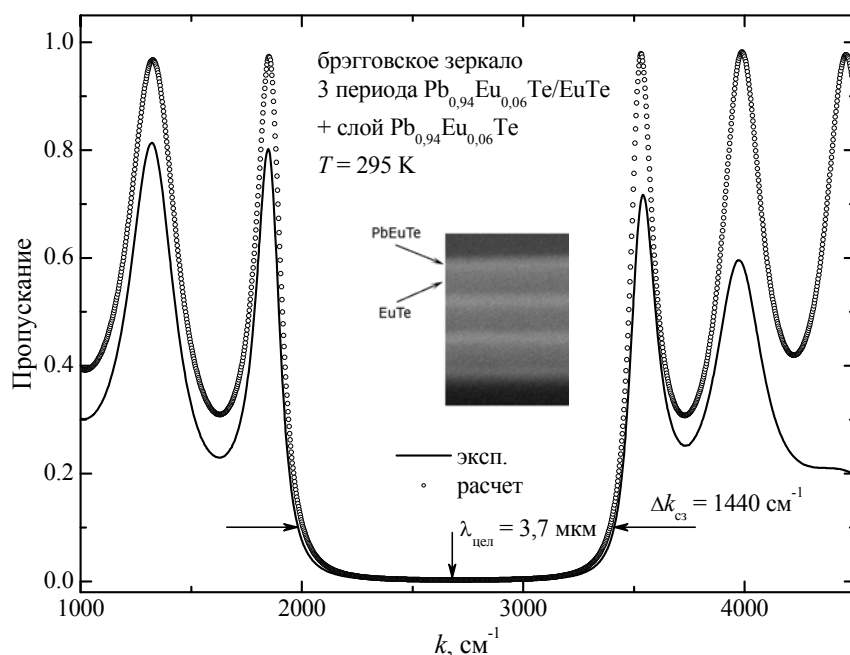


Рис. 7. Спектр пропускания трехпериодного брэгговского зеркала на основе гетеропары $\text{Pb}_{0,94}\text{Eu}_{0,06}\text{Te}/\text{EuTe}$ с дополнительным четвертьволновым защитным слоем $\text{Pb}_{0,94}\text{Eu}_{0,06}\text{Te}$ при $T = 295$ К. Сплошной линией показан измеренный спектр на Фурье-спектрометре, а кружочками - рассчитанный методом матрицы переноса. На вставке показана фотография скола структуры.

В спектре видна область высокого отражения в пределах от $\approx 2000 \text{ см}^{-1}$ до $\approx 3450 \text{ см}^{-1}$, называемая стоп-зоной. Центр этой зоны расположен на целевой длине волны излучения $\lambda_{\text{цел}}$ (на нее настраивается зеркало). В данном случае $\lambda_{\text{цел}} = 3,7 \text{ мкм}$. Специальные измерения отражения показали, что для нее коэффициент R достигает 99.8 %.

С использованием таких зеркал разрабатывались микрорезонаторы для лазеров с вертикальным выводом излучения. Они состоят из двух трехпериодных брэгговских зеркал и активной области между ними. В качестве активной области использовались твердые растворы с содержанием Eu $x < 0,02$ и длинами резонаторов (d_a) от половины до двух с половиной длин волн излучения в материале. На Рис. 8 показан спектр пропускания микрорезонатора с активной областью $\text{Pb}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Te}$ и длиной $d_a \approx 2 \text{ мкм}$. На спектре видны область стоп-зоны с $\Delta k_{\text{сз}} \approx 1210 \text{ см}^{-1}$ и $\lambda_{\text{цел}} \approx 4,6 \text{ мкм}$ ($k_{\text{цел}} = 2190 \text{ см}^{-1}$) и три резонанса пропускания, их число зависит от величины d_a . Чем больше длина резонатора, тем больше количество резонансов. Порядок центрального резонанса равняется $m = 4$.

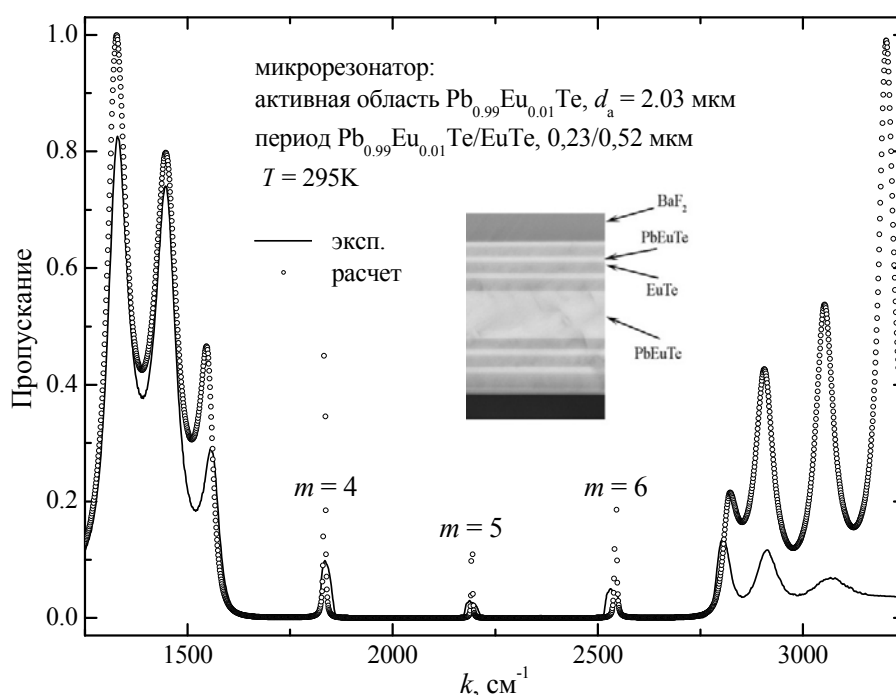


Рис. 8. Спектр пропускания микрорезонатора с трехпериодными брэгговскими зеркалами на основе гетеропары $\text{Pb}_{0,94}\text{Eu}_{0,06}\text{Te}/\text{EuTe}$ с активной областью $\text{Pb}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Te}$ и $d_a = 5 \cdot \lambda_{\text{цел}}/2N_a$. На вставке показана фотография скола структуры.

Сплошной линией на рисунках показаны измеренные на Фурье-спектрометре спектры, а кружочками - рассчитанные методом матрицы переноса. Как видно из рисунков, положения экстремумов пропускания и стоп-зоны хорошо совпадают, а амплитуды разные. Особенно сильно эта разница заметна для части спектров, расположенных в высокоэнергетической области, где появляется поглощение между зонами. Для зеркал k_{edge} определяется слоями $\text{Pb}_{0,94}\text{Eu}_{0,06}\text{Te}$, а для микрорезонатора активной областью.

Необходимо отметить разницу в ширинах резонансов пропускания измеренного и расчетного спектров. Добротность для всех резонансов реальных структур получается невысокой и составляет порядка 100. Причиной являются поглощение в слоях и рассеяние на дефектах структуры, которые могут возникать при росте на неоднородной поверхности подложки BaF_2 (при выкалывании образуются ступеньки различного размера до 1 мкм). Вносимые таким образом дефекты дают дополнительный вклад в рассеяние излучения и, как следствие, уширение резонансов Фабри-Перо. Использование кремниевых полированных подложек позволяет увеличить добротность и достигнуть пропускания, близкого к теоретическому [8].

На основе таких микрорезонаторов продемонстрирована работа одномодовых лазеров с вертикальным выводом излучения при оптической накачке для спектрального диапазона 4 – 5 мкм. Лазеры работали при температурах, близких к температуре жидкого азота (50 - 80 К). Определены их основные характеристики: зависимости интегральной интенсивности излучения от уровня возбуждения, спектры излучения и перестройка длины волны излучения с температурой.

Диапазон температурной перестройки излучения лазеров составляет $\Delta T \approx 15 - 20$ К, что соответствует диапазону перестройки по энергии $\Delta E \approx 2,2$ мэВ ($\Delta k \approx 15$ см⁻¹). Полуширина линии излучения на полувысоте составляла около 0,2 мэВ ($\Delta k \approx 1,6$ см⁻¹). Из сравнения величины интегральной интенсивности излучения с интегральной интенсивностью излучения для торцовых лазеров, измеряемой на той же установке и для которых мощность известна, определено, что мощность лазеров с вертикальным выводом излучения была не менее десятков мВт.

В **Заключении** представлены основные результаты работы:

1. Совместно с технологией выращивания проведена характеристика слоев твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$) во всем диапазоне составов x , получаемых методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках (111) BaF_2 . Определены оптимальные условия роста эпитаксиальных слоев и гетероструктур ($t > 400$ °C) на основе электронно-

микроскопических измерений и низкотемпературной фотолюминесценции.

2. Предложена схема перестройки валентной зоны и зоны проводимости твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$) в зависимости от содержания Eu. В соответствии с ней в области составов $x \sim 0,1$ происходит смена абсолютного минимума дна зоны проводимости с L -точки зоны Бриллюэна ($6p$ -орбиталь Pb) на X -точку ($5d$ -орбиталь Eu). При дальнейшем увеличении состава в области $x \sim 0,85$ изменяется абсолютный максимум валентной зоны с L -точки ($5p$ -орбиталь Te) на Γ -точку ($4f$ -орбиталь Eu). Данная схема согласуется с результатами измерений фотолюминесценции и дисперсии показателя преломления ниже края поглощения.
3. Установлено, что интенсивность фотолюминесценции при $x > 0,03$ начинает резко уменьшаться, и уже для состава $x \approx 0,1$ падает более чем на порядок. Для составов $0,2 < x \leq 0,32$ люминесценция не обнаружена. Форма спектров излучения с увеличением содержания Eu симметризуется. Такие изменения связываются с изменением зонной структуры твердого раствора. В соответствии с предложенной схемой при смене абсолютного минимума ($L \rightarrow X$) дна зоны проводимости оптические переходы становятся непрямыми, люминесценция затухает и происходит рассеяние неравновесных носителей заряда в X -долину.
4. Показано, что зависимости $E_g(T)$ для составов $0 \leq x \leq 0,11$, имеют широкую линейную область со стороны высоких (от 30 до 250 K) температур, с положительным коэффициентом dE_g/dT . С увеличением содержания Eu этот коэффициент уменьшается с 0,47 мэВ/К при $x = 0$ до 0,27 мэВ/К при $x = 0,11$. Это уменьшение можно объяснить тем, что для EuTe коэффициент dE_g/dT имеет отрицательное значение. Из измерений получено, что он равен - 0,19 мэВ/К.
5. Определены дисперсия показателя преломления и положение края поглощения для всей области составов x при двух температурах 80 и 295 K. Так как коэффициенты dE_g/dT для бинарных соединений имеют противоположные знаки, то в случае твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ имеет место инверсия знака коэффициента dE_g/dT в области составов $x \sim 0,5$. Для $N(T)$ характерна обратная зависимость по сравнению с $E_g(T)$: при $x < 0,5$ он уменьшается с ростом температуры, а при $x > 0,5$ - увеличивается.
6. Проведен численный анализ спектров пропускания брэгговских зеркал и микрорезонаторов на основе гетеропары $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}/\text{EuTe}$ в зависимости от целевой длины волны излучения и количества четвертьволновых пар в зеркалах. Показано, что оптимальным составом, при котором достигается высокое значение отражения в центре

стоп-зоны при минимальном количестве четвертьволновых пар, является $x \approx 0,05$. На основе гетеропары получены высокоотражающие брэгговские зеркала для средней ИК области спектра. За счет высокого относительного оптического контраста $C \approx 0,4$ отражение $R \geq 99,8 \%$ получено уже при трех парах.

7. Создан одномодовый лазер с вертикальным выводом излучения для окна прозрачности атмосферы спектрального диапазона 4,2 – 5,3 мкм, работающий при оптической накачке и азотных температурах. Спектр излучения состоит из одной моды, диапазон температурной перестройки которой составляет $\Delta T \approx 15 - 20$ К, что соответствует диапазону перестройки по энергии $\Delta E \approx 2,2$ мэВ ($\Delta k \approx 15$ см⁻¹). Полуширина линии излучения на полувысоте составляет около 0,2 мэВ ($\Delta k \approx 1,6$ см⁻¹) и определяется аппаратной функцией решеточного монохроматора.

Список работ по теме диссертации

1. Д. А. Пашкеев, Ю. Г. Селиванов, F. Felder, И. И. Засавицкий. Зависимость спектров фотолюминесценции эпитаксиальных слоев твердого раствора $Pb_{1-x}Eu_xTe$ ($0 < x < 0,1$) от условий выращивания. ФТП, 44, 891 (2010).
2. Д. А. Пашкеев, Ю. Г. Селиванов, Е. Г. Чижевский, Д. А. Ставровский, И. И. Засавицкий. Дисперсия показателя преломления эпитаксиальных слоев твердого раствора $Pb_{1-x}Eu_xTe$ ($0 < x < 1$) ниже края поглощения. ФТП, 45, 1014 (2011).
3. Д. А. Пашкеев, И. И. Засавицкий. Роль междолинного рассеяния в излучательной рекомбинации твердого раствора. $Pb_{1-x}Eu_xTe$ ($0 < x < 1$). ФТП, 46, 745 (2013).

Тезисы докладов на конференциях

1. Д. А. Пашкеев, Ю. Г. Селиванов, И. И. Засавицкий. Оптические свойства эпитаксиальных слоев твердого раствора $Pb_{1-x}Eu_xTe$ ($0 \leq x \leq 1$). // X Российская конференция по физике полупроводников. (Нижний Новгород, 19 -23 сентября 2011 г.).
2. Д. А. Пашкеев, Ю. Г. Селиванов, И. И. Засавицкий. Дисперсия показателя преломления эпитаксиальных слоев твердого раствора $Pb_{1-x}Eu_xTe$ ($0 < x < 1$) // 4 Всероссийская молодежная конференция "Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики". (Москва, 14 - 16 ноября 2011 г.).
3. Д. А. Пашкеев, Ю. Г. Селиванов, И. И. Засавицкий. Лазеры с вертикальным выводом излучения ($\lambda \sim 4 -5$ мкм) на основе $PbEuTe/EuTe$. // 3-й Симпозиум "Полупроводниковые лазеры: физика и технология". (Санкт-Петербург, 13 - 16 ноября 2012 г.).

4. Д. А. Пашкеев, Ю. Г. Селиванов, И. И. Засавицкий. Создание и изучение эпитаксиальных брэгговских зеркал на основе $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$) для средней инфракрасной области спектра // Научная сессия НИЯУ МИФИ. (Москва, 30 января - 4 февраля 2012 г.).
5. Д. А. Пашкеев, И. И. Засавицкий. Роль междолинного рассеяния в излучательной рекомбинации твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$) // XI Российская конференция по физике полупроводников. (Санкт-Петербург, 16 - 20 сентября 2013 г.).

Список используемой литературы

1. R. Dornhaus, G. Nimtz, B. Schlicht. Narrow-Gap Semiconductors. Springer Tracts in Modern Physics Series, **98** (1983).
2. M. Tacke. Infrared Physics and Technology. **36**, 447 (1995).
3. И.И. Засавицкий. Труды ФИАН. **224**, 3 (1993).
4. A. Rogalski. Infrared detectors. New-York: CRC Press, 2011, 876 p.
5. D. L. Partin. IEEE J. Quantum Electron. **QE-24**, 1716 (1988).
6. P. Wachter. In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, eds. K.A. Gschneider, L. R. Eyring (North Holland, Amsterdam, 1979), vol. 2, p. 507.
7. E. W. Baumgartner, T. Schwarzl, G. Springholz, W. Heiss. Appl. Phys. Lett. **89**, 051110 (2006).
8. H. Zogg. In: Lead Chalcogenides: Physics and Applications, ed. D. Khokhlov, (New-York, Taylor & Francis, 2003), vol. 18, p. 587.
9. H. Heredia, P. H. de Oliveira Rappl, P. Motisuke, A. L. Gazoto, F. Likawa, M. J. S. P. Brasil, Appl. Phys. Lett. **93**, 031903 (2008).
10. W. Heiss, R. Kirchschrager, G. Springholz, Z. Chen, M. Debnath, Y. Oka, Phys. Rev. B. **70**, 035209 (2004).
11. S. Mathi Jaya and W. Nolting, J. Phys. Condens. Matter **9**, 10439 (1997).
12. A. Gruneis, K. Hummer, M. Marsman, and G. Kresse. Phys. Rev. B. **78**, 165103 (2008).
13. J. N. Zemel, J. D. Jensen, R. B. Schoolar. Phys. Rev. **140**, A330 (1965).
14. Shu Yuan, H. Krenn, G. Springholz, and G. Bauer. Phys. Rev. B. **47**, 7213 (1993).