

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН

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"

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук, профессор  
Засавицкий Иван Иванович

Москва, 2014

Посвящается моей жене Алие Касимовне,  
и родителям Александру Дмитриевичу и Марине Ивановне.  
Благодаря их постоянной помощи и поддержке  
стало возможным выполнить эту работу.

## Содержание

Введение.....	5
Глава 1. Создание качественных эпитаксиальных слоев и гетероструктур на основе твердого раствора $Pb_{1-x}Eu_xTe$ ( $0 \leq x \leq 1$ ).....	11
1.1. Физико-химические свойства твердого раствора $PbEuTe$ .....	11
1.2. Выращивание эпитаксиальных слоев и многослойных гетероструктур.....	16
1.3. Образцы.....	17
1.4. Зависимость спектров фотолюминесценции от условий выращивания.....	23
1.4.1. Методика измерения фотолюминесценции эпитаксиальных слоев.....	23
1.4.2. Результаты измерения фотолюминесценции слоев, выращенных при различных условиях.....	25
Глава 2. Зонная структура и излучательная рекомбинация твердого раствора $Pb_{1-x}Eu_xTe$ ( $0 \leq x \leq 1$ ).....	33
2.1. Энергетический спектр бинарных соединений $PbTe$ и $EuTe$ .....	33
2.2. Излучательная рекомбинация твердых растворов $Pb_{1-x}Eu_xTe$ ( $0 \leq x \leq 0,32$ ).....	39
2.2.1. Зависимость интенсивности и спектров излучения от содержания $Eu$ .....	39
2.2.2. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава и температуры.....	42
2.3. Роль междолинного рассеяния в излучательной рекомбинации.....	43
Глава 3. Дисперсия показателя преломления твердого раствора $Pb_{1-x}Eu_xTe$ ( $0 \leq x \leq 1$ ) ниже края поглощения.....	47
3.1. Оптические постоянные и их дисперсия.....	47
3.2. Показатель преломления и коэффициент поглощения твердого раствора $PbEuTe$ ...	49
3.3. Методика определения показателя преломления по спектрам пропускания.....	52
3.3.1. Определение $N(\omega)$ в точках расположения максимумов спектра пропускания.....	53
3.3.2. Метод матрицы переноса.....	55
3.4. Спектры пропускания эпитаксиальных слоев твердого раствора $PbEuTe$ .....	57
3.5. Изменение дисперсии показателя преломления и края поглощения твердого раствора в зависимости от состава и температуры.....	61
Глава 4. Брэгговские зеркала и микрорезонаторы для средней инфракрасной области спектра.....	66
4.1. Методика построения брэгговских зеркал.....	66
4.2. Микрорезонатор на основе брэгговских зеркал.....	71
4.3. Спектры пропускания брэгговских зеркал и микрорезонаторов на основе гетеропары $Pb_{0,94}Eu_{0,06}Te/EuTe$ .....	78

4.4. Лазер с вертикальным выводом излучения для спектрального диапазона 4 – 5 мкм	85
.....	85
Заключение.....	92
Список работ по теме диссертации.....	94
Список литературы.....	95
Приложение.....	103

## Введение

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 - 4]. На их основе успешно разрабатываются и применяются инжекционные лазеры [5 - 8] и приемники излучения для средней инфракрасной (ИК) области спектра [9, 10]. Лазеры работают на длинах волн излучения от 3 до 40 мкм [11]. Данный спектральный диапазон включает полосы поглощения большинства многоатомных молекул газов и газообразных веществ и основные «атмосферные окна» в ИК области спектра. Поэтому областью применения таких источников излучения является спектральный газоанализ [12 - 15]. Они используются в лазерных спектрометрах [16 – 17], для измерений положения и интенсивности треков газовых линий поглощения [18], в качестве перестраиваемого гетеродинного источника, как локального осциллятора [19, 20] и для изотопного анализа [21].

Использование щелочноземельных ( $Sr^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ ) [22, 23] и редкоземельных ( $Eu^{2+}$ ,  $Yb^{2+}$  и  $Sm^{2+}$ ) [24, 25] элементов в тройных твердых растворах на основе халькогенидов свинца позволяют сильно увеличить ширину запрещенной зоны и уменьшить показатель преломления. Одним из таких элементов является европий.

Как известно, твердыми растворами называются двух- или многокомпонентные системы, образующие однородную твердую фазу (например  $A_{1-x}B_xC$ ) определенного состава  $x$ , в которой тип кристаллической решетки остается таким же, как и для химического соединения растворителя (AC), а атомы или ионы растворяемого вещества (B), встраиваются в эту решетку различным образом, например, замещаются или внедряются [26]. Система  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) является твердым раствором замещения. Атомы европия с увеличением  $x$  постепенно замещают атомы свинца в кристаллической решетке PbTe. Структурный тип твердого раствора во всем диапазоне составов от нуля до единицы остается одинаковым, а постоянная решетки ( $a$ ) незначительно увеличивается [27]. Это делает его привлекательным для эпитаксиального роста слоев и гетероструктур с высокой степенью кристаллического совершенства, в том числе и квантоворазмерных структур [28, 29].

Эти гетероструктуры используются при проектировании высокоотражающих брэгговских зеркал [30] и микрорезонаторов [31] для вертикально излучающих лазеров (VCSEL - vertical-cavity surface-emitting laser) [32, 33] на длину волны излучения от 3.5 до 5 мкм. 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 слоев. Для сравнения, чтобы достичь такое же отражение в брэгговском зеркале на основе материала  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  необходимо вырастить более 10 пар [34, 35].

Для разработки лазеров (VCSEL) необходимо знать, как изменяются энергетический спектр и оптические свойства твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Поэтому их изучение имеет значение не только с фундаментальной, но и с практической точки зрения. Свойства бинарных соединений  $\text{PbTe}$  и  $\text{EuTe}$  на данный момент хорошо изучены.  $\text{PbTe}$  является прямозонным диамагнитным полупроводником с  $E_g \approx 0,2$  эВ [36] и  $N \approx 6$  [37]. Зона проводимости и валентная зона расположены в одной и той же точке  $k$ -пространства, в точке  $L$  зоны Бриллюэна [38]. Излучательные переходы происходят между зоной проводимости  $L_6^-$  и валентной зоной  $L_6^+$  [39].

$\text{EuTe}$  является антиферромагнитным полупроводниковым соединением с температурой Нееля  $T_N = 9,6$  К, с  $E_g \approx 2$  эВ [40] и  $N \approx 2$  [41]. Его магнитные свойства определяются наполовину заполненными электронами  $4f^7$  состояниями ( $^8S_{7/2}$ ) атомов  $\text{Eu}^{2+}$ . Они же образуют максимум валентной зоны в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна. Зону проводимости  $\text{EuTe}$  составляют  $5d$ -орбитали атомов  $\text{Eu}$ , но минимум расположен в точке  $X$  [42]. Необходимо отметить, что в  $\text{EuTe}$  край поглощения (2,25 эВ) расположен по энергии выше чем наблюдаемая люминесценция (1,9 эВ) [43]. Причем междузонные излучательные переходы, которые по правилам отбора запрещены, происходят с образованием магнитного полярона.

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 [44 - 47]. Большой интерес представляют также изменение его зонной структуры в зависимости от содержания  $\text{Eu}$  во всем диапазоне составов и ее взаимосвязь с оптическими константами и излучательной рекомбинацией. В настоящее время в этом вопросе основное внимание направлено на рассмотрение влияния  $4f$  электронов атома  $\text{Eu}$  на свойства материала. В работах [48, 49] было получено, что эти состояния в наибольшей степени проявляются только в области составов  $x > 0,5$ , а в работе [50] указывается, что уже в области малых составов  $x \sim 0,1$  они начинают оказывать влияние на свойства твердого раствора. Поэтому на данный момент этот вопрос остается открытым.

### **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)BaF<sub>2</sub>.

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 Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>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<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Te ( $0 \leq x \leq 1$ ) 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  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $0 \leq x \leq 1$ )/ $BaF_2$ . Определены оптимальные условия роста твердого раствора, осуществляемого методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках (111) $BaF_2$ . 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  $\Gamma$ -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**

Глава 1 посвящена созданию качественных эпитаксиальных слоев твердого раствора  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) и гетероструктур на их основе. Дается обзор основных свойств материала. Приведено краткое описание метода молекулярно-пучковой эпитаксии. Описывается методика характеризации получаемого материала: определение толщины, состава и морфологии поверхности слоев на растровом электронном микроскопе, проведение рентгено-структурного анализа, определение электрофизических свойств по методу Холла, контроль однородности слоев при помощи низкотемпературной фотолюминесценции.

В главе 2 рассматриваются строение энергетического спектра и излучательная рекомбинация бинарных соединений  $PbTe$  и  $EuTe$  и тройного твердого раствора  $PbEuTe$ . Приводятся основные результаты измерений интегральной интенсивности и спектров излучения в зависимости от состава  $x$ , уровня возбуждения и температуры. На основе полученных результатов и литературных данных для составов близких к  $EuTe$  обсуждается вопрос влияния  $4f$  локализованных состояний  $Eu$  на наблюдаемую люминесценцию материала во всем диапазоне составов. Предложена схема изменения зонной структуры твердого раствора в зависимости от содержания  $Eu$ .

В главе 3 рассматриваются оптические свойства твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Описываются различные способы определения и представления оптических постоянных. 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. Приводятся основные результаты измерения дисперсии показателя преломления твердого раствора в зависимости от содержания Eu и температуры. Проводится сравнение экспериментально измеренных спектров пропускания с модельными, при расчете которых использовались полученные зависимости  $N(\omega)$

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 структур. Используя метод матрицы переноса, проводится анализ их спектров пропускания в зависимости от материала, толщины и количества слоев. Приводятся результаты этого анализа и показывается, что оптимальной гетеропарой для создания зеркал и микрорезонаторов является  $\text{Pb}_{0,94}\text{Eu}_{0,06}\text{Te}/\text{EuTe}$ . На ее основе продемонстрирована работа одномодовых лазеров с вертикальным выводом излучения при оптической накачке. Определены их основные характеристики: зависимости интегральной интенсивности излучения от уровня возбуждения, спектры излучения и перестройка длины волны излучения с температурой.

В заключении формулируются основные результаты работы.

В приложении приведен алгоритм и текст разработанной программы для расчета спектров пропускания и отражения на основе метода матрицы переноса.

# Глава 1. Создание качественных эпитаксиальных слоев и гетероструктур на основе твердого раствора $Pb_{1-x}Eu_xTe$ ( $0 \leq x \leq 1$ )

## 1.1. Физико-химические свойства твердого раствора $PbEuTe$

Основу тройного раствора  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) составляют бинарные соединения  $PbTe$  и  $EuTe$ , поэтому все его свойства так или иначе близки к свойствам этих соединений. Естественно предположить, и это подтверждается экспериментально, что растворы с содержанием  $Eu$  близким к нулю имеют более схожие свойства с  $PbTe$ , а близким к единице - с  $EuTe$ . Так как соединения  $PbTe$  и  $EuTe$  имеют одинаковые структурный тип  $NaCl$  и тип симметрии  $O_h^5 - Fm\bar{3}m$  и при любом содержании  $Eu$   $0 \leq x \leq 1$  твердый раствор при нормальных условиях их сохраняет [27]. На Рис. 1.1 схематически показана кристаллическая решетка твердого раствора. Синими шариками показаны ионы  $Te^{2-}$ , а красными ионы  $Pb^{2+}$  или постепенно их замещающие ионы  $Eu^{2+}$ . Серым цветом показаны плоскости (111).

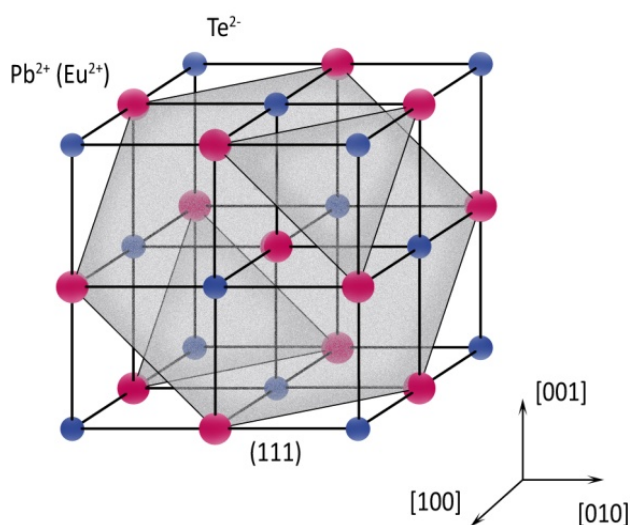


Рис. 1.1. Схематическое изображение кристаллической структуры твердого раствора  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

Основные свойства бинарных соединений приведены в таблице 1. Рассмотрим некоторые из них подробнее. По внешнему виду кристаллы  $PbTe$  непрозрачны и обладают характерным металлическим блеском. Они имеют кубическую гранцентрированную кристаллическую решетку с постоянной решетки  $a = 0,6462$  нм [2]. В ней имеются два атомных базиса один с вектором  $(0, 0, 0)$  в котором расположен ион  $Te^{2-}$ , а второй  $(1/2, 1/2,$

1/2) в котором расположен ион  $Pb^{2+}$  (Рис. 1.1). Каждый ион в ней окружен шестью ионами другого элемента, таким образом для обоих типов атомов координационное число равняется шести. Кристаллы PbTe отличаются большой хрупкостью и легко скалываются по плоскости (100)

Таблица 1. Свойства PbTe и EuTe.

Характеристика	PbTe	EuTe
Симметрия	$O_h^5 - Fm3m$	$O_h^5 - Fm3m$
Постоянная решетки, нм	0,6462	0,6595
Плотность, г/см <sup>3</sup>	8,242	6,461
Температура плавления, К	1197	2456
$E_g$ , эВ (77,4 К)	0,213	2,24
$dE_g/dT$ , мэВ/К	+ 0,45	- 0,2
Коэффициент $\alpha$ , $10^{-5} K^{-1}$ (77,4 К)	2	1,36
$\Theta_D$ , К	136	189
$T_C$ ( $T_N$ ), К		$T_N = 9,6$
$\hbar\omega_{TO}$ , мэВ	4	12,7; 16,1
$\hbar\omega_{LO}$ , мэВ	14	14; 17,6
$\epsilon_0$	$\sim 10^3$	$\sim 7$
$\epsilon_\infty$	$\sim 40$	$\sim 5$
$N$ (77,4 К)	6,5	2,21
Подвижность, см <sup>2</sup> /В·с	$10^3 - 10^5$	33 - 58
Концентрация, см <sup>-3</sup>	$10^{17} - 10^{19}$	-

Электронное строение атомов представлено в таблице 2. При образовании соединения двум электронам с частично заполненной  $6p$ -орбитали свинца энергетически выгоднее перейти на  $5p$ -орбиталь теллура, полностью ее заполнив. Поэтому соединение PbTe обладает преимущественно ионным типом химической связи (электроны дольше пребывают в поле одного из ядер, в данном случае Te). Помимо ионной составляющей, как показано в теоретических и экспериментальных работах [51, 52], также присутствует доля ковалентной составляющей. Доминирование ионной составляющей обуславливает устойчивость кристаллической решетки и, следовательно, возможность создавать большие концентрации собственных точечных дефектов [53].

Таблица 2. Некоторые свойства элементов Pb, Eu и Te.

Характеристика	Pb	Eu	Te
Атомный номер	82	63	52
Атомный вес	207,2	151,96	127,60
Электронная конфигурация	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>
Температура плавления, °С	327	822	450
Атомный радиус, Å	1,81	2,56	1,42
Ковалентный радиус $r_{cov}$ , Å	1,47	1,85	1,36
Ионный радиус $r^{2+}$ , Å	1,20	1,09	
Ионный радиус $r^{2-}$ , Å			2,11

Основными точечными дефектами данной группы соединений являются: двукратно ионизованные вакансии серы ( $V_S^{2+}$ ), селена ( $V_{Se}^{2+}$ ) или теллура ( $V_{Te}^{2+}$ ) и однократно ионизованные междоузельные атомы свинца ( $Pb^+$ ), ответственные за электронную проводимость; а также двукратно ионизованные вакансии в подрешетке свинца ( $V_{Pb}^{2-}$ ), ответственные за дырочную проводимость. Современные представления о природе типа проводимости изложены в работах [54, 55]. Согласно этим работам проводимость определяется наличием резонансных уровней, возникающих за счет дефектов, и накладывающихся на сплошной энергетический спектр в валентной зоне или зоне проводимости. Другими словами, PbTe обладает проводимостью *n*-типа при избытке свинца относительно стехиометрического состава и проводимостью *p*-типа при избытке халькогена.

Подвижность носителей заряда в данном материале высокая и пропорциональна температуре  $\mu \sim T^{-5/2}$  при средних температурах. При низких температурах (< 10 К) в высококачественных кристаллах подвижность определяется рассеянием как на ионизованных примесях, так и на акустических фононах. Так как эффективные массы электронов и дырок практически одинаковы, то их подвижность отличается незначительно.

По сравнению с теллуридом свинца, европий теллур является широкозонным полупроводником и его край поглощения ( $k_{edge}$ ) лежит в длинноволновой части видимой области спектра, поэтому кристаллы EuTe прозрачные и имеют красную окраску. На данный момент существует несколько обзоров, посвященных теллуриду европия, например [56, 57]. Он очень гигроскопичен и поэтому на воздухе сильно окисляется. EuTe также имеет кубическую гранецентрированную решетку, но по сравнению с PbTe с

большим значением  $a = 0,6585$  нм [58]. Европий в соединении с теллуром, также как и свинец, обладает валентностью  $2+$ , в образовании химической связи участвуют два электрона с внешней валентной  $6s$ -орбитали (электронное строение Eu таблица 2).

Европий относится к группе редкоземельных элементов и, благодаря наполовину заполненной  $4f$  орбитали, обладает магнитным моментом  $S = 7/2$ . Электроны, расположенные на этой орбитали, сильно локализованы и ее радиус значительно меньше радиуса валентной  $6s$  орбитали. При образовании соединения, межатомные расстояния в кристаллах оказываются достаточно большими и перекрытие волновых функций  $4f$  состояний должны быть незначительными, поэтому магнитный момент сильно локализованных  $4f$  электронов в материале почти равен моменту свободного атома [59, 60]. Измерения обменных интегралов взаимодействия для ближайших соседей  $J_1$  и следующих за ближайшими  $J_2$ , показали, что  $|J_2| > |J_1|$  ( $J_1/k_B = 0.043$  К и  $J_2/k_B = -0.15$  К) [56 стр. 515], поэтому EuTe является антиферромагнетиком. Под воздействием магнитного поля, из измерений поглощения и вращения Фарадея, было получено, что критическое значение магнитного поля  $B_{\text{крит}} = 7.2$  Тл выше которого он становится ферромагнитно насыщенным [61].

Из приведенных в таблице 1 значений видно, что подвижность носителей заряда в EuTe на несколько порядков меньше чем в PbTe, а концентрации носителей заряда приблизительно одинаковы [62].

Твердый раствор  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) является относительно новым материалом и его свойства, по сравнению с бинарными соединениями, изучены недостаточно хорошо. На Рис. 1.2 показано изменение его постоянной решетки в зависимости от содержания Eu. С увеличением состава  $x$ ,  $a$  увеличивается не линейно, тем самым закон Вегарда не выполняется.

Как видно из рисунка, измерения в основном проводились для составов  $x < 0,3$  и в работе [48] для  $x < 0,55$ . Приведенные данные, имеют существенный разброс, но можно выделить определенные закономерности. Для малых составов угол наклона кривой с осью абсцисс, больше чем угол для линейной зависимости закона Вегарда. В области составов  $x \sim 0,1$  наблюдается изгиб и далее кривая выходит на прямую.

Ширина запрещенной зоны твердого раствора  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  с увеличением состава  $x$  увеличивается. Зависимость  $E_g(x)$ , также как и  $a(x)$ , нелинейная и имеет изгиб в области  $x \sim 0,1$  [24]. Для содержания Eu равного  $x \sim 0,1$  ширина запрещенной зоны составляет  $E_g \approx 0,55$  эВ, поэтому твердые растворы с  $x > 0,1$  имеют высокое сопротивление, что затрудняет электрические измерения. В работе [50] изучались подвижность и концентрация носителей заряда для  $x < 0,3$ . Было установлено, что образцы  $n$ -типа

сохраняют электрические свойства, схожие со свойствами PbTe, а для соединения *p*-типа при  $x \approx 0,07$  происходит переход металл-полупроводник.

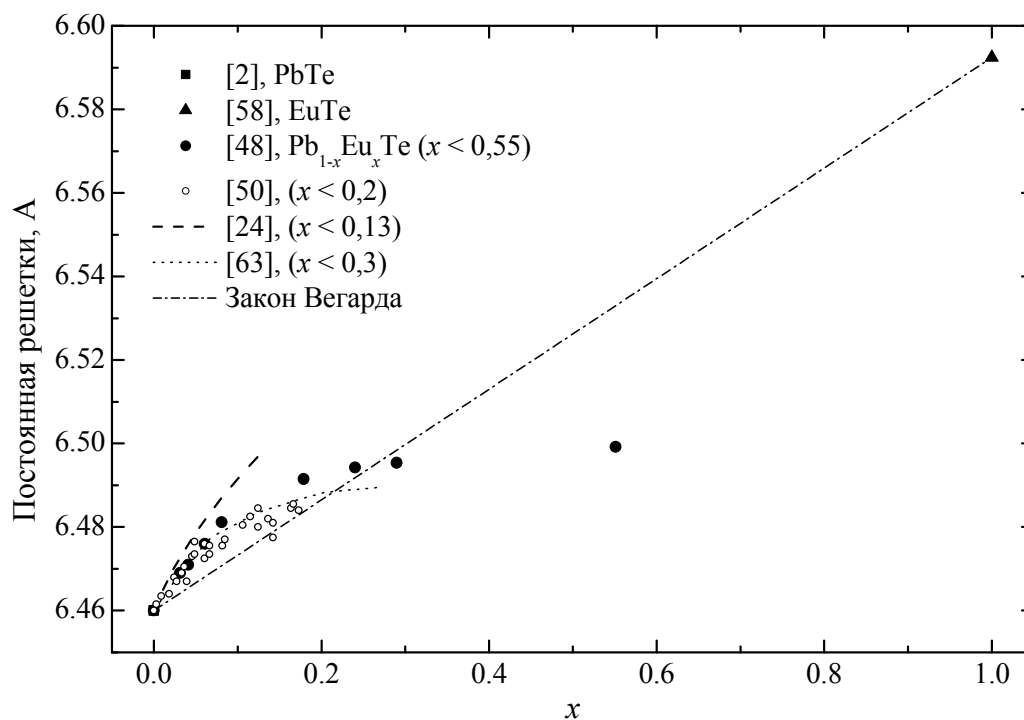


Рис. 1.2. Зависимость постоянной решетки твердого раствора  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

Магнитные свойства тройного твердого раствора изучались в следующих работах: магнито-оптические измерения проводились в [64 - 66], измерения намагниченности и магнитной восприимчивости в [67, 68]. Если обобщить полученные результаты, то можно сделать заключение, что магнитная восприимчивость твердого раствора с увеличением  $x$  уменьшается. Ее температурные зависимости для всех составов описываются законом Кюри-Вейса:

$$\chi \sim n_{Eu} / (T - \theta), \quad (1.1)$$

где  $n_{Eu}$  – концентрация атомов Eu,  $\theta$  – температура Кюри, которая имеет отрицательные значения для всех составов  $x$  и ее абсолютная величина нелинейно увеличивается с ростом  $x$ . Было установлено, что во всей области составов взаимодействие Eu – Eu носит антиферромагнитный характер, причем заметное влияние атомов Eu на свойства твердого раствора начинается с составов  $x \sim 0,01$ , а при  $x > 0,3 - 0,4$  происходит существенное перемешивание  $4f$ -состояний Eu и  $5p$  Te, а при  $x > 0,8$  магнитные свойства становятся подобными EuTe. Хотя, следует отметить, в работе [66] было получено, что при  $0,026 \leq x \leq 0,367$  материал проявляет парамагнитные свойства. В работе [68] приводятся данные о изменении величины интеграла обменного взаимодействия для ближайших соседей во всем диапазоне составов. Он уменьшается с увеличением содержания европия и при  $x <$

$0,4 J_I/k_B < 0$ , а для EuTe  $J_I/k_B > 0$  (его значение изменяется от  $J_I/k_B \sim -0,3$  К до  $J_I/k_B = 0,043$  К).

## 1.2. Выращивание эпитаксиальных слоев и многослойных гетероструктур

Эпитаксиальные слои и гетероструктуры на основе  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) выращивались в установке молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) ЭП-1201 [69], специально модифицированной для роста соединений типа  $A^4B^6$ . МПЭ позволяет получать монокристаллические пленки на основе широкого класса соединений [70], в том числе таких, которые трудно синтезировать в виде объемных монокристаллов. К таким материалам как раз относятся халькогениды редкоземельных элементов (Eu, Yb, Sm) с высокими температурами плавления  $2200 - 2800$  °С, а также их твердые растворы с халькогенидами свинца, в частности PbEuTe [71 - 73].

В качестве источников материала использовались испарители с ячейками открытого и кнудсеновского типа, содержащие следующие компоненты тройного раствора: PbTe, Eu и Te. Для получения легированных слоев использовались две дополнительные ячейки с  $Bi_2Te_3$  для получения *n*-типа проводимости и с  $Tl_2Te$  для *p*-типа. Контроль величины молекулярных потоков осуществлялся при помощи датчика Байярда-Альперта, а структуры растущей поверхности – посредством дифрактометра быстрых электронов. Для достижения равномерности молекулярных потоков и высокой чистоты получаемых слоев в установке МПЭ создавался высокий уровень вакуума  $10^{-8}$  Па при помощи магниторазрядного и титанового сублимационного насосов.

В качестве материала подложек использовался монокристаллический  $BaF_2$ . Свежесколотые подложки (111) $BaF_2$  с толщиной (0,7 – 0,8) мм и размером  $10 \times 10$  мм<sup>2</sup> монтировались обратной стороной на молибденовый блок нагревателя с помощью Ga-In эвтектики непосредственно перед загрузкой в предварительную камеру установки.

Для отработки технологии эпитаксиального роста, получения качественных монокристаллических слоев и их характеристики проводились следующие измерения:

- структурное совершенство оценивалось на рентгеновском дифрактометре;
- концентрация и подвижность свободных носителей заряда в слоях определялась методом эффекта Холла;
- состав и толщина слоев определялись с помощью растрового электронного микроскопа, оборудованном рентгеновским микроанализатором;
- однородность слоев оценивалась по измеренным спектрам низкотемпературной фотолюминесценции.



Помимо соотношения потоков и скорости роста, одним из основных параметров при выращивании эпитаксиальных слоев является температура подложки. Конденсация материала при МПЭ обычно происходит при условии отсутствия термодинамического равновесия, и поэтому температура роста сильно влияет на качество получаемых слоев, в частности, образование дефектов и выпадение второй фазы. Выращивание слоев и структур на основе твердого раствора PbEuTe проводилось при температурах в диапазоне от 200 до 480 °С. Слои с высоким кристаллическим совершенством получались в диапазоне от 250 до 450 °С. Однако, как будет показано далее, из измерений на электронном микроскопе и фотолюминесценции образцов было получено, что наиболее оптимальные условия роста достигаются при температурах от 400 до 420 °С.

### 1.3. Образцы

**Рентгеновская дифрактометрия.** Рентгеноструктурный анализ эпитаксиальных слоев твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) и гетероструктур на их основе проводился на дифрактометре ДРОН–2.0. Для отдельных эпитаксиальных слоев было установлено, что постоянная решетки нелинейно зависит от состава  $x$ , что хорошо согласуется с литературными данными (Рис. 1.2). На Рис. 1.3а показаны кривые качания образцов с содержанием Eu  $x \approx 0,06$  №519В и №523А на симметричном рефлексе (444). Полуширины обоих слоев составляют около  $10'$ . Значительное напряженное состояние зафиксировано только для образцов с содержанием Eu близким к единице и непосредственно для слоев EuTe. Это связано с тем, что наибольшее рассогласование параметров решетки слоя и подложки достигается у EuTe/BaF<sub>2</sub> (постоянные решетки: 0,6585/0,6196 нм, при этом  $\Delta a/a \approx 6\%$ ).

Что касается многослойных структур, то как показывают рентгеновские измерения для гетероструктуры  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $x \approx 0,06$ )/EuTe (Рис. 1.3б), полуширины кривых качания в каждом слое составляют около  $20'$ , что определяется разориентацией кристаллитов при частичной релаксации напряжений несоответствия между параметрами решеток слоев. Несмотря на то, что рассогласование для данной гетеропары ( $\Delta a/a \leq 2\%$ ) довольно большое, критическая толщина  $\sim 1$  нм, по сравнению с физическими толщинами (0,2 – 0,5 мкм) слоев, очень мала. Поэтому структура, состоящая из нескольких таких пар, растет эпитаксиально, сохраняя кристаллографическую ориентацию [111] перпендикулярно к плоскости подложки и с параллельными направлениями [110] пленки и подложки в плоскости срастания.

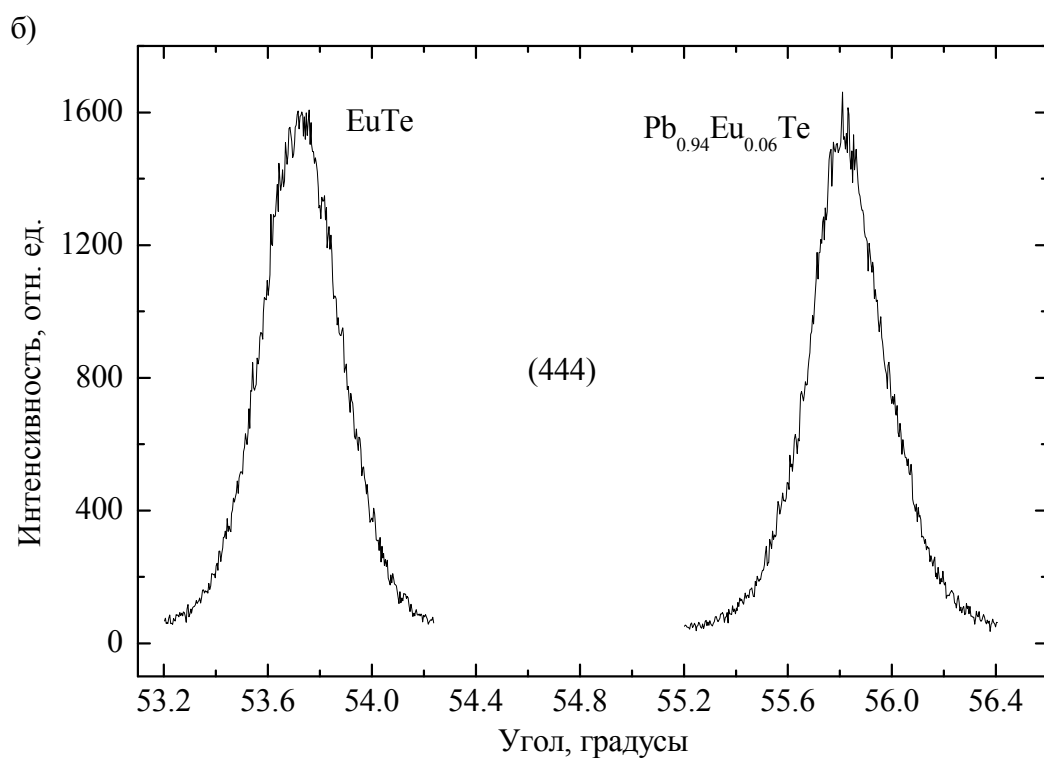
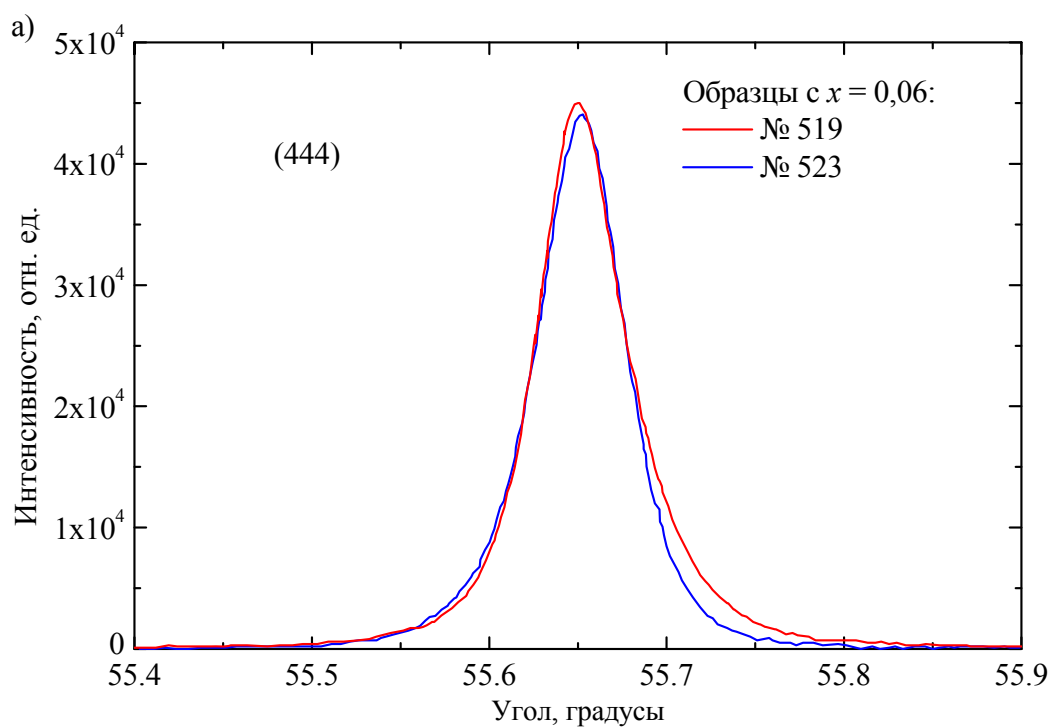


Рис. 1.3. Кривые качания, измеренные на симметричном рефлексе (444), для а) двух эпитаксиальных пленок  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $x \approx 0,06$ ) с номерами 519 и 523; б) слоев  $EuTe$  и  $PbEuTe$  в гетеропаре  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $x \approx 0,06$ )/ $EuTe$ .

Таким образом, картину выращивания можно представить следующим образом. Вначале из-за большого рассогласования постоянных решеток образуется тонкий слой,

пронизанный дислокациями несоответствия, который служит в качестве буфера для дальнейшего эпитаксиального роста. Однако полной компенсации несоответствия решеток не происходит, и в слое имеются относительно небольшие остаточные механические напряжения.

**Электрофизические измерения.** Измерения основных электрофизических характеристик эпитаксиальных слоев твердого раствора  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $0 \leq x < 0,1$ ): тип проводимости, подвижность и концентрация носителей заряда, проводились методом эффекта Холла в геометрии Ван-дер-Пау [74] при двух температурах 77 и 300 К. В таблице приведены полученные значения типа проводимости, подвижности и концентрации носителей заряда для образцов с составом  $x \leq 0,09$  при температуре 77 К. Для твердых растворов с содержанием Eu более 0,09 ширина запрещенной зоны становится больше 0,5 эВ, и определение электрических характеристик становится затруднительно из-за малости измеряемых сигналов.

Таблица 3. Электрические характеристики эпитаксиальных слоев твердого раствора  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $0 \leq x < 0,11$ ).

№ образца	$t_{\text{роста}}$ , °С	x, ат. доли	d, мкм	T = 77 К			
				Тип	$n \cdot 10^{-18}$ , см <sup>-3</sup>	$\mu \cdot 10^{-3}$ , см <sup>2</sup> /В·с	$E_g$ , эВ
314	350	0	2,5	n	0,1	39	0,217
326	410	0,015	1,3	p(Tl)	2,6	2,5	0,28
323	410	0,016	1,5	n(Bi)	2,0	3,5	0,285
469	370	0,027	3,25	p(Tl)	1,0	2,5	0,34
528	417	0,032	2,7	n	1,0	4,1	0,35
481	370	0,034	2,41	n(Bi)	1,9	3,6	0,36
443	370	0,035	1,75	p(Tl)	0,7	2,2	0,36
526	422	0,045	2,5	n	1,4	3,2	0,39
449	380	0,057	1,73	n(Bi)	3,1	1,0	0,43
521	422	0,063	1,93	n	1,8	1,0	0,44
522	434	0,063	2,12	p	0,7	2,0	0,44
523	464	0,065	1,95	p	0,8	1,9	0,45
453	320	0,067	2,14	n	1,3	1,1	0,46
517	340	0,067	2,02	n	1,1	1,2	0,46
519	380	0,073	1,86	p	0,5	0,9	0,47

520	400	0,086	1,81	$n$	1,5	1,1	0,49
475	370	0,091	7,62	$p$	0,003	0,9	0,50
525	410	0,11	2,6				0,53

Как видно из таблицы, концентрация носителей заряда в нелегированных слоях как  $n$ , так и  $p$ - типа проводимости составляет, как правило, от 0,1 до  $1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а подвижность с увеличением содержания Eu постепенно уменьшается. Легирование слоев примесями Bi и Tl позволяет управлять концентрацией электронов и дырок в материале в диапазоне от 0,1 до  $3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . При этом подвижность носителей заряда имеет максимум для слоев с концентраций приблизительно от 0,5 до  $1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , что связано с уменьшением числа рассеивающих центров вследствие залечивания собственных дефектов атомами примеси.

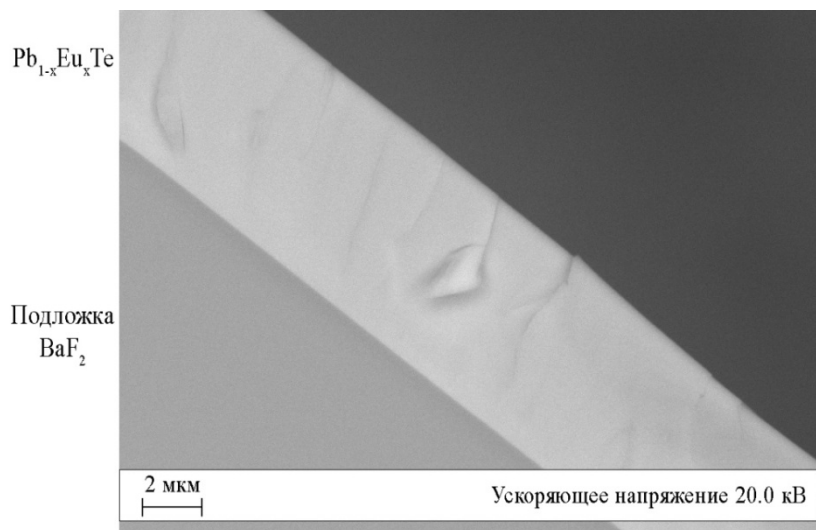
Следует отметить, что при увеличении температуры от 77 до 300 К как в легированных, так и нелегированных слоях твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $x \leq 0,09$ ) концентрация носителей заряда изменяется слабо, а подвижность падает примерно на порядок величины, что связано с характерным для полупроводников типа  $A^4B^6$  ростом рассеяния на оптических и акустических фононах.

**Микроструктурный анализ.** Для визуального контроля морфологии поверхности образцов с высоким разрешением, а также измерения толщины и состава слоев твердого раствора образцы исследовались на сканирующем (растровом) электронном микроскопе (СЭМ) [75], оборудованном рентгеновским микроанализатором -энергодисперсионный рентгеновский спектрометр INCA Energy. Такое оборудование позволяет осуществлять анализ элементов в микроскопической области. Диаметр пятна, с которого анализируется излучение составляет  $\sim 1$  мкм. Глубина изучения материала зависела от величины ускоряющего напряжения и в нашем случае также подбиралась  $\sim 1$  мкм. Сравнение интенсивностей линий измеряемого материала и эталона позволяет оценить концентрацию элементов с точностью до  $\sim 0,5$  %.

На Рис. 1.4 показаны фотографии скола а) эпитаксиальной пленки  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $x = 0,065$ ) и б) многослойной структуры микрорезонатора, состоящей из двух брэгговских зеркал с тремя парами чередующихся слоев  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $x \approx 0,06$ )/EuTe и активной областью  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $x \approx 0,01$ ). Какая-либо дополнительная подготовка образцов (например плазмохимическое травление) не применялась. Как видно из рисунка слои четко различимы и их толщины легко измеряемы. Более светлые слои - это PbEuTe, а

темные EuTe. Также на рисунке хорошо видны неровности, образующиеся на сколе образца.

а)



б)

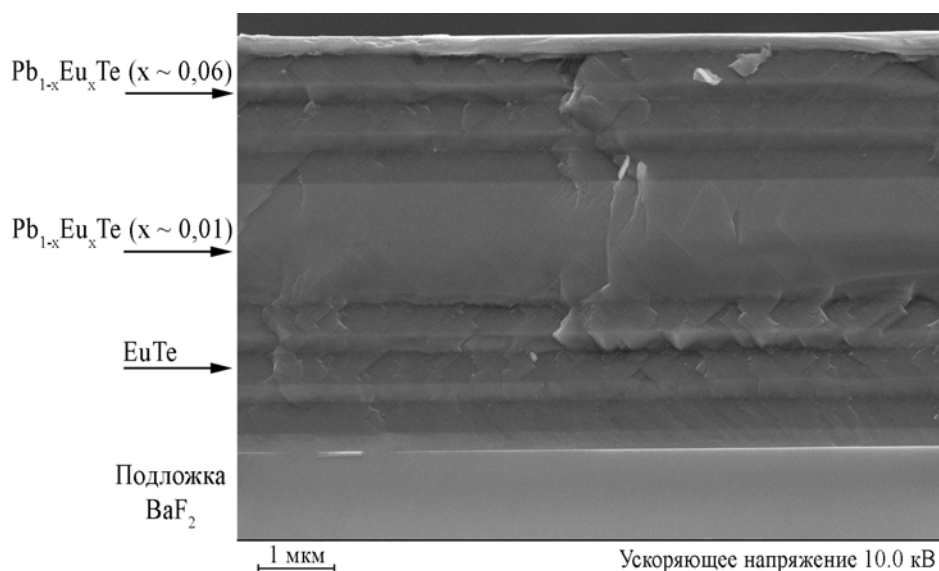


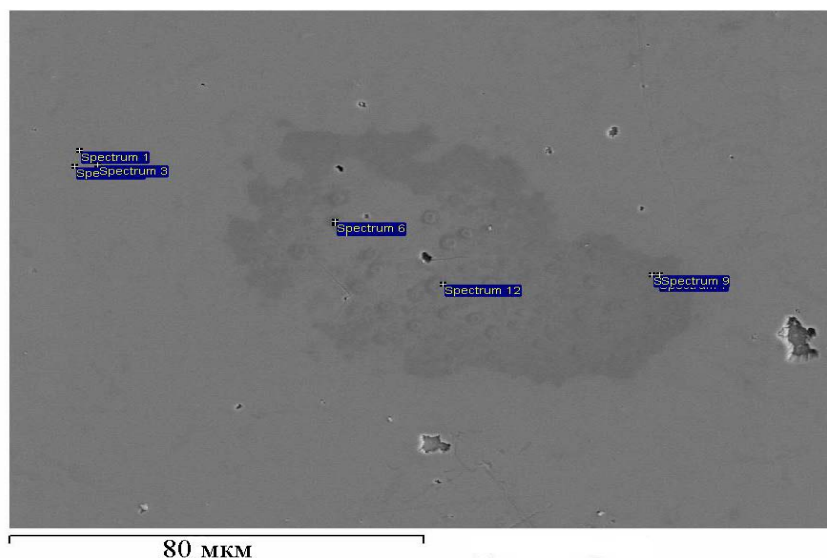
Рис. 1.4. Фотографии сколов, сделанные на электронном микроскопе а) эпитаксиального слоя  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $x \approx 0,06$ ), б) многослойной структуры микрорезонатора на основе гетеропары  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $x \approx 0,06$ )/EuTe.

При отработке технологии роста на поверхности эпитаксиальных слоев были обнаружены неоднородности. Они имели вид областей с характерным размером  $\sim 20$  мкм, в которых сконцентрированы небольшие капли  $\sim 1$  мкм. Размер капель и их количество изменяется при изменении технологических условий роста. С увеличением температуры роста количество и размер таких областей уменьшается, при этом капли внутри области увеличиваются и просматривается тенденция к их объединению. При температуре роста

$t_{\text{роста}} > 400 \text{ }^\circ\text{C}$  неоднородности не наблюдаются. Отношение суммарной площади областей с каплями, к площади поверхности самого образца не превышает 1 %.

На Рис. 1.5 представлены фотографии поверхностей эпитаксиальных слоев твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $x \approx 0,06$ ), выращенные при различных условиях роста.

а)



б)

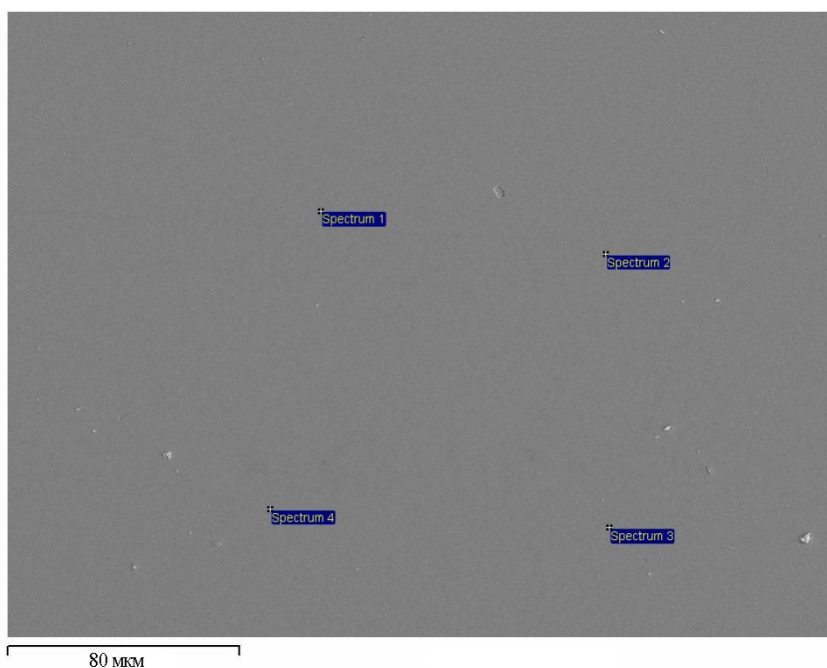


Рис. 1.5. Фотографии поверхности эпитаксиальных слоев твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $x \approx 0,06$ ), выращенных при различных условиях роста: а)  $t_{\text{роста}} = 340 \text{ }^\circ\text{C}$ , б)  $t_{\text{роста}} = 420 \text{ }^\circ\text{C}$ . Надписями Spectrum № обозначены точки измерения состава образца.

На Рис. 1.5а показан образец выращенный при  $t_{\text{роста}} = 340$  °С, на его поверхности видна область неоднородности с большим скоплением капель. Для пленки, с более высокой температурой роста  $t_{\text{роста}} = 420$  °С Рис. 1.5б, такие неоднородности не были обнаружены, и, как видно, поверхность однородна. Надписями Spectrum № обозначены точки измерения состава образца. Хотя пространственное разрешение приборов достигает 1 мкм, однако имеет место растекание носителей заряда, зависящее от компонентов материала. В нашем случае диаметр пятна, порождающего характеристическое излучение, составляет около 5 мкм. Поэтому измерить состав внутри капли не удастся, но из измерений в областях их скопления можно сделать вывод о том, что содержание Eu в них меньше, чем в основной области образца.

Наличие неоднородностей в образцах, выращенных при различных условиях, и содержание Eu в областях их скопления, хорошо согласуется с поведением спектров фотолюминесценции (ФЛ) твердого раствора.

#### **1.4. Зависимость спектров фотолюминесценции от условий выращивания**

##### **1.4.1. Методика измерения фотолюминесценции эпитаксиальных слоев**

Схема установки для измерения ФЛ показана на Рис. 1.6. Возбуждение осуществлялось с помощью YLF-лазера с длиной волны излучения 1,053 мкм ( $\sim 1,18$  эВ), длительностью импульса  $\sim 10$  нс и частотой повторения 170 Гц. Максимальная мощность лазера в импульсе  $\approx 2$  кВт. Интенсивность возбуждающего излучения варьировалось с помощью фильтров. Его типичные значения варьировались в пределах от  $10^3 - 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>. Диаметр пятна, в которое фокусировалось лазерное излучение на поверхности образца, был  $\sim 200$  мкм. Так как  $E_g$  материала с ростом содержания Eu увеличивается, то такая энергия лазера достаточна для возбуждения образцов от  $x = 0$  до  $x \approx 0,45$ . Измерялись интенсивность и спектры излучения с различных точек на образце путем сканирования лазерным лучом по его поверхности.

Измерение ФЛ проводилось в диапазоне температур от 7,5 К до 250 К. Образцы с размером около  $3 \times 3$  мм<sup>2</sup> крепились посредством теплопроводной смазки на медный хладопровод криостата Janis, охлаждаемый рефрижератором с замкнутым циклом. Измерение рекомбинационного излучения осуществлялось в двух геометриях. Схемы крепления образцов показаны на Рис. 1.7. В первом случае (Рис. 1.7а) оно измерялось с той же поверхности эпитаксиального слоя на которую падало возбуждающее излучение - в геометрии "на отражение". Угол падения луча выбирался близким к углу Брюстера для

данного материала, чтобы как можно больше излучения проникало в образец. Во втором случае (Рис. 1.7б) рекомбинационное излучение измерялось с противоположной стороны слоя - в геометрии "на просвет".

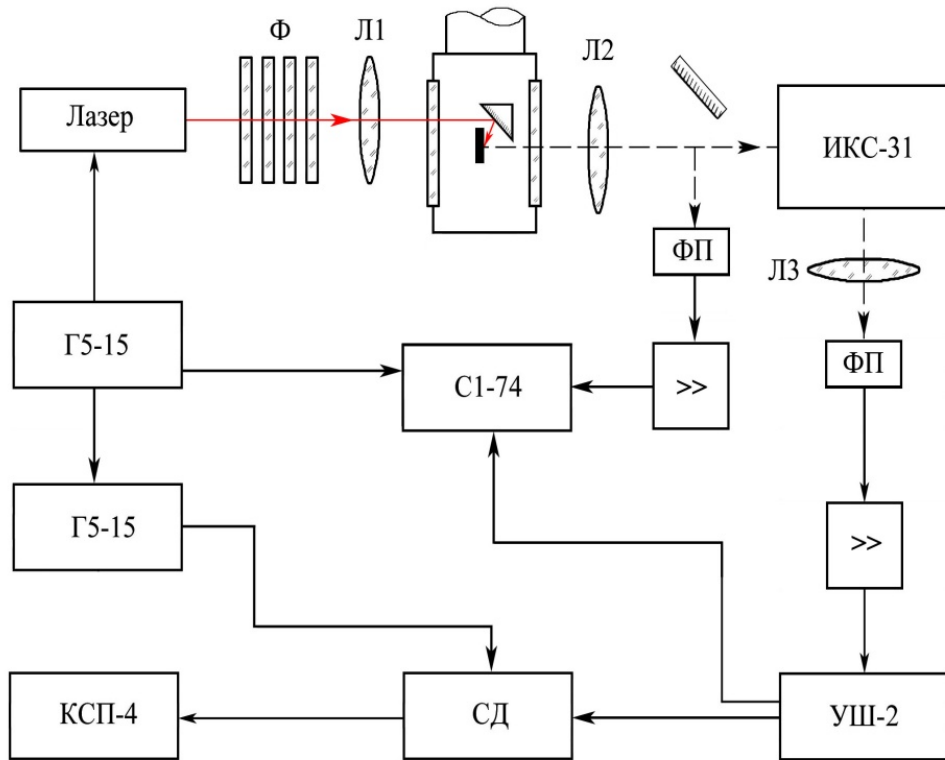


Рис. 1.6. Схема установки для измерения интегральной интенсивности и спектров ФЛ. На которой введены следующие обозначения: Ф – ослабляющие фильтры; Л – линзы; ФП – фотоприемник Ge:Ga; >> – предусилитель; СД – импульсный синхронный детектор.

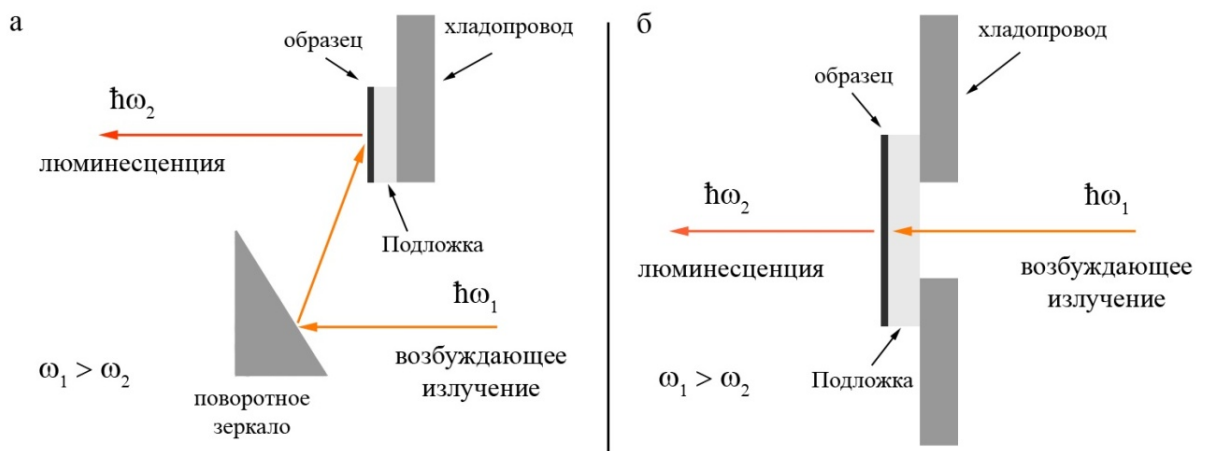


Рис. 1.7. Схема крепления образцов в криостате.



Спектры анализировались с помощью решеточного (150 штр/мм) монохроматора ИКМ-731 и двух приемников ИК излучения на основе Ge:Au, работающих при азотной температуре. Энергетическое разрешение составляло 2-3 мэВ. Детектируемый сигнал усиливался усилителем УШ-2 и с помощью опорного генератора и синхронного детектора СД записывался на самописце КСП-4. Для визуального контроля сигнала использовался осциллограф С1-74.

Таблица. 4. Характеристики эпитаксиальных слоев твердого раствора  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $0 \leq x \leq 0,23$ ).

$x$	$d$ , мкм	$E_g$ , эВ $T = 77$ К	$k_{edge}$ , эВ $T = 80$ К
0	2,6	0,213	0,23
0,032	2,65	0,34	0,35
0,044	2,45	0,38	0,41
0,063	2,24	0,44	0,46
0,11	2,61	0,54	0,56
0,18	2,55	0,68	0,69
0,23	4,33	-	0,78

Характеристики некоторых образцов приведены в Таблице 4, в которой указаны состав твердого раствора  $x$ , толщина слоя  $d$ , значение ширины запрещенной зоны твердого раствора, полученное при 77 К из спектров ФЛ, и край поглощения  $k_{edge}$  при 80 К, полученные из спектров пропускания.

#### 1.4.2. Результаты измерения фотолюминесценции слоев, выращенных при различных условиях

Спектры ФЛ твердого раствора  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  отличаются от спектров исходного бинарного соединения  $PbTe$ , для которого спектр излучения состоит из одной асимметричной линии, длинноволновый край которой соответствует ширине запрещенной зоны данного материала. Поскольку при добавлении Eu ширина запрещенной зоны материала резко увеличивается, то спектры излучения  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  смещены в коротковолновую сторону. При этом, как оказалось, они имеют более сложный вид, зависящий от условий роста образцов [76]. Проанализируем спектры ФЛ эпитаксиальных

слоев  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  при 77 К, полученные при различных температурах роста. Состав твердого раствора и толщина слоев выбраны в области  $x \sim 0,07$  и  $d \sim 2$  мкм.

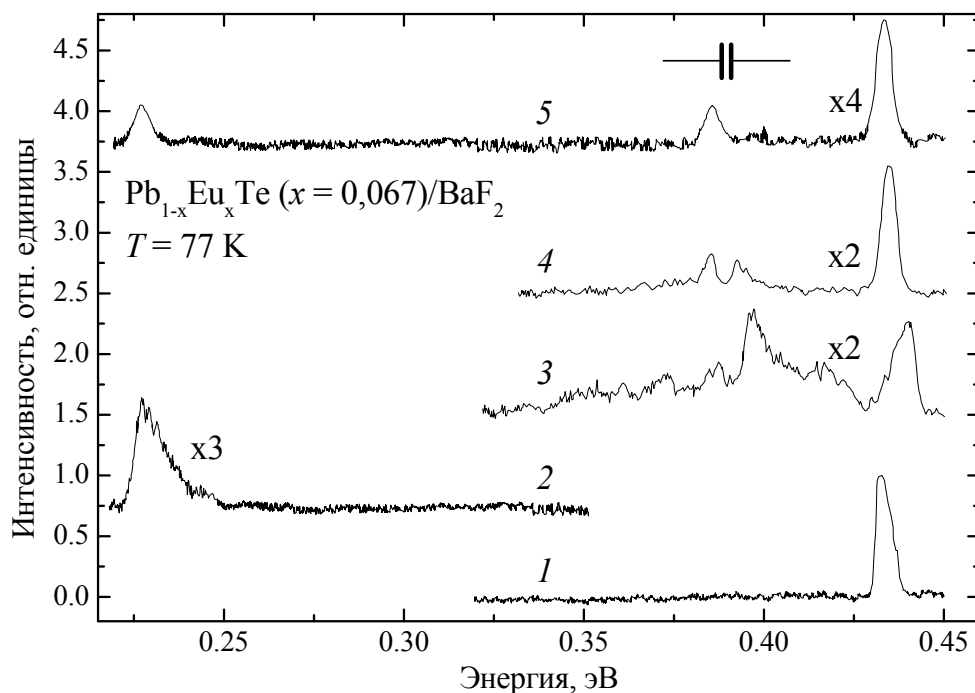


Рис. 1.8. Спектры ФЛ эпитаксиального слоя твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $x = 0,067$ )/  $\text{BaF}_2$  при 77 К. Цифрами (1 - 5) обозначены спектры, полученные с различных точек образца. Образец выращен при температуре  $t_{\text{роста}} = 320$  °С [76].

На спектрах ФЛ эпитаксиального слоя, выращенного при  $t_{\text{роста}} = 320$  °С, наблюдались две линии излучения с максимумами при энергиях 0,43 и 0,22 эВ и группа дискретных линий в окрестности 0,37 эВ (Рис. 1.8). Интенсивность, форма и количество линий на спектре изменяются в зависимости от точки возбуждения лазерным лучом на поверхности образца. Первая линия 0,43 эВ (кривая 1) является узкой (полуширина 5 мэВ) с небольшой асимметрией, ее интенсивность изменяется примерно в 5 раз от точки к точке возбуждения. Она соответствует излучательным переходам между зоной проводимости и валентной зоной твердого раствора данного состава, и поэтому в дальнейших рассуждениях примем ее за основную, а все остальные линии - за дополнительные.

На спектре 2 показана линия 0,22 эВ, она имеет независимо от точки возбуждения асимметричную форму с резким длинноволновым краем и полушириной около 10 мэВ. Линия по своему расположению и форме близка к спектру излучения  $\text{PbTe}$ , и ее интенсивность в 2 – 3 раза меньше интенсивности основной линии. Она наблюдалась

только на образцах с  $t_{\text{роста}} = 320$  °С, самой низкой температурой в нашем случае. Группа линий, расположенных в окрестности 0,37 эВ, меняется по количеству линий, интенсивности и форме в зависимости от точки возбуждения. Следует отметить, что группа существует на спектрах только вместе с основной линией, отдельно ее обнаружить не удалось (спектры 3 и 4). Эти группы представляют собой либо набор дискретных узких линий в указанной области, охватывающий диапазон до 50 мэВ, либо одну широкую полосу произвольной формы, которая, возможно, соответствует такому же набору узких линий, не разрешенных спектральным прибором. На спектре 5 представлена ситуация, когда сосуществуют все линии: основная и дополнительная линия, а также линия РbТе.

Спектры образцов, выращенных при температурах 340 и 385 °С, состоят из основной и группы дополнительных линий (Рис. 1.9). Основная линия для всех слоев одинакова (в пределах изменения состава), а дополнительные линии по расположению и форме похожи на дополнительную группу линий слоя с  $t_{\text{роста}} = 320$  °С. Также как и для него, на образцах с  $t_{\text{роста}} = 340$  и 385 °С отдельно наблюдалась только основная линия, а группа дополнительных видна была только при наличии основной.

При оптимизации условий и повышении  $t_{\text{роста}}$  до 400 °С группа дополнительных линий, наблюдаемая на образцах с более низкими температурами роста, исчезает, и остается только одна линия в той же области спектра (Рис. 1.10). Следует отметить, что на разных точках возбуждения были получены спектры, на которых наблюдалась или одна основная (кривая 1), или одна дополнительная линия (кривая 2) в отличие от образцов с  $t_{\text{роста}} < 400$  °С, для которых дополнительные линии не наблюдались отдельно, а также спектры, на которых они сосуществуют (кривая 3). Отношение интенсивностей основной и дополнительной линий в зависимости от точки измерения изменяется от 3 до 5 раз.

На Рис. 1.11 показаны спектры ФЛ образцов, выращенных при более высоких температурах  $t_{\text{роста}} = 422, 434$  и 464 °С. Для данных эпитаксиальных слоев и вне зависимости от точки измерения на образце, на спектрах наблюдалась только одна основная линия, соответствующая составу  $x$  твердого раствора. Интенсивность линий при измерениях на разных точках одного образца изменялась не более чем в два раза. При этом, как можно видеть из рисунка, интенсивность основной линии уменьшается с увеличением температуры роста эпитаксиального слоя.

Рассматриваемые до сих пор образцы выращены на подложках ВаF<sub>2</sub>. Были также проведены измерения спектров ФЛ образцов, выращенных на кремниевых подложках с буферным слоем (Рис. 1.12). Как и в случае с образцами на подложке ВаF<sub>2</sub>, при изменении условий роста эпитаксиальных слоев изменяется и характер спектров. На образцах с низкой температурой роста наблюдались основная и несколько дополнительных линий

(спектр с  $t_{\text{роста}} = 320$  °С). При увеличении температуры и достижении оптимальных условий роста на спектре остается одна основная линия.

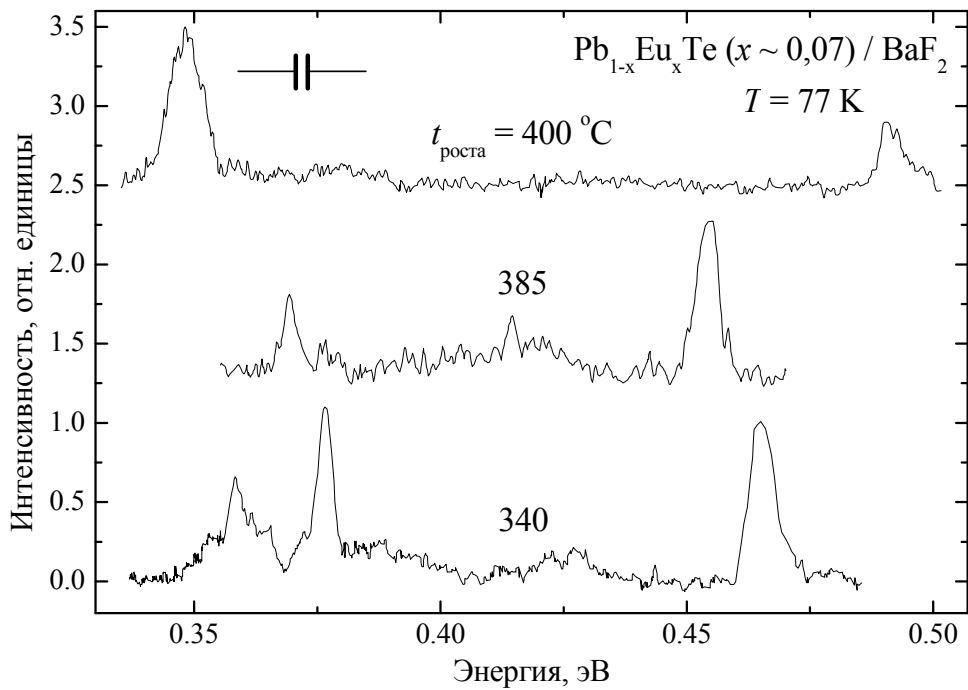


Рис. 1.9. Спектры ФЛ эпитаксиальных слоев твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $x \sim 0,07$ )/ $\text{BaF}_2$  при 77 К. Температуры роста  $t_{\text{роста}} = 340, 385$  и  $400$  °С [76].

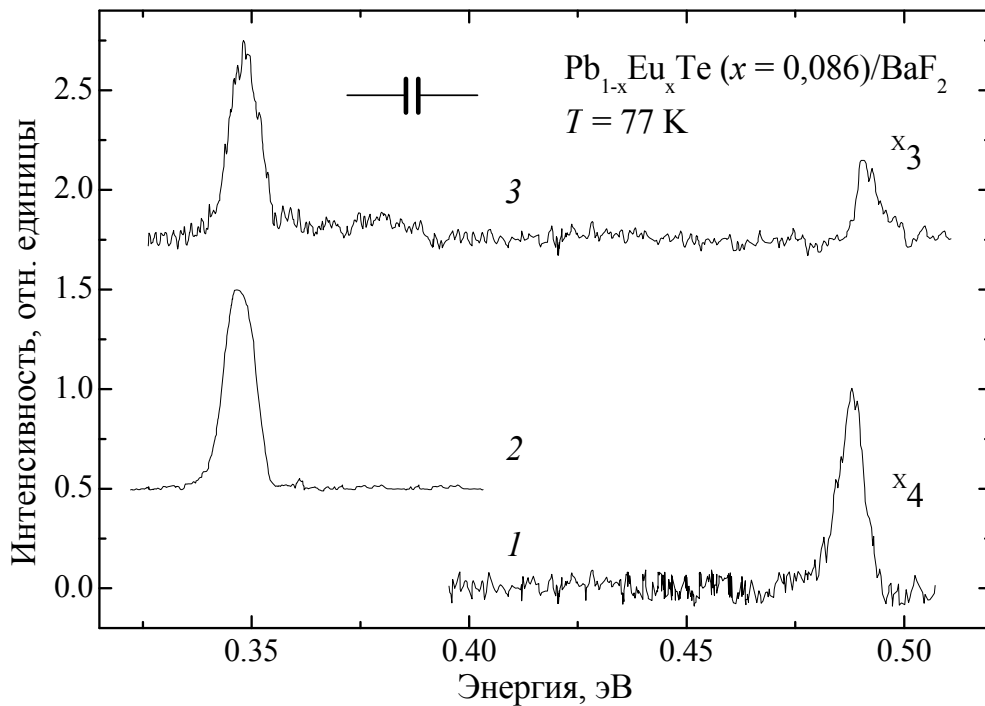


Рис. 1.10. Спектры ФЛ эпитаксиального слоя твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $x = 0,086$ )/ $\text{BaF}_2$  при 77 К. Цифрами (1 - 3) обозначены спектры, полученные с различных точек образца. Образец выращен при температуре  $t_{\text{роста}} = 400$  °С [76].

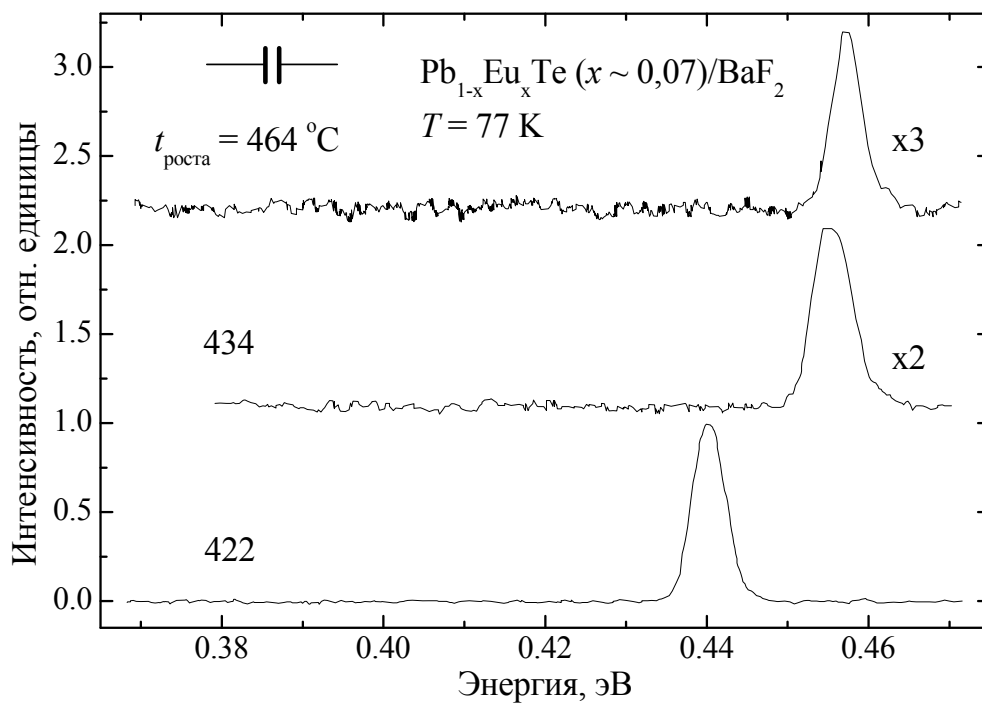


Рис. 1.11. Спектры ФЛ эпитаксиальных слоев твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $x \sim 0,07$ ) /  $\text{BaF}_2$  при 77 К, с температурами роста  $t_{\text{роста}} = 422, 434$  и  $464$  °С [76].

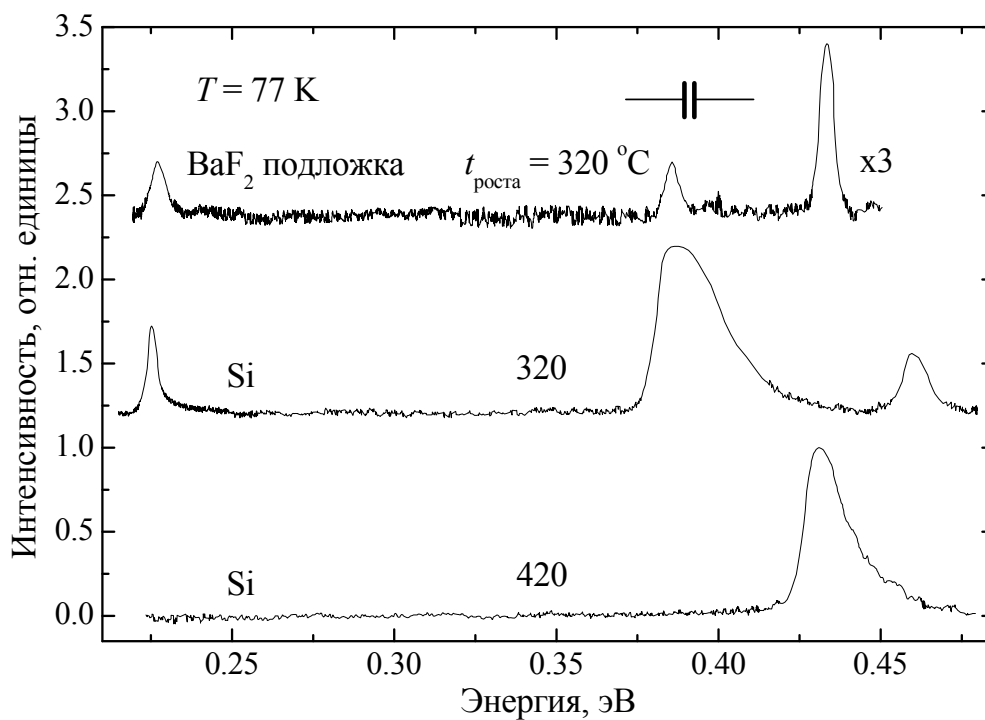


Рис. 1.12. Спектры ФЛ эпитаксиальных слоев  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $x \sim 0,07$ ) при 77 К. Образцы выращены при различных условиях на подложках (111)Si с буферным слоем ( $t_g = 420$  и  $320$  °С) и (111) $\text{BaF}_2$  ( $t_g = 320$  °С) [76].

Были специально выращены слои  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}/\text{BaF}_2$  с содержанием Eu близким к  $x = 0,1$  и большей толщиной. На Рис. 1.13 показаны спектры ФЛ образца с  $x = 0,09$  и  $d = 7,6$  мкм при гелиевой и азотной температурах. На нем ширина дополнительной полосы больше, чем на других образцах, а дискретные линии в ней хорошо разрешены. При понижении температуры от 77 до 4 К весь спектр излучения сдвигался в длинноволновую сторону, линии проявлялись лучше, и интенсивность излучения увеличивалась.

Расстояние между дополнительными линиями составляет около  $110 \text{ см}^{-1}$  при 77 К, а их положение совпадает с пиками интерференционной картины в спектре пропускания, полученного на том же образце с помощью фурье-спектрометра. Расчетное значение для прохождения излучения в слое составляет  $\Delta k = 1/2NL = 117 \text{ см}^{-1}$ , при  $N = 5,6$ ;  $L = 7,6$  мкм, что свидетельствует о наличии интерференции сигнала в слое, которая при такой толщине образца и широкой дополнительной линии хорошо видна на спектрах излучения. Однако в случае интерференции остается неясной высокая добротность материала, приводящая к минимумам пропускания, близким к нулю. Следует отметить, что каких-либо особенностей в спектрах пропускания, например дополнительные линии поглощения, которые могли бы говорить о специфических переходах в материале не наблюдалось.

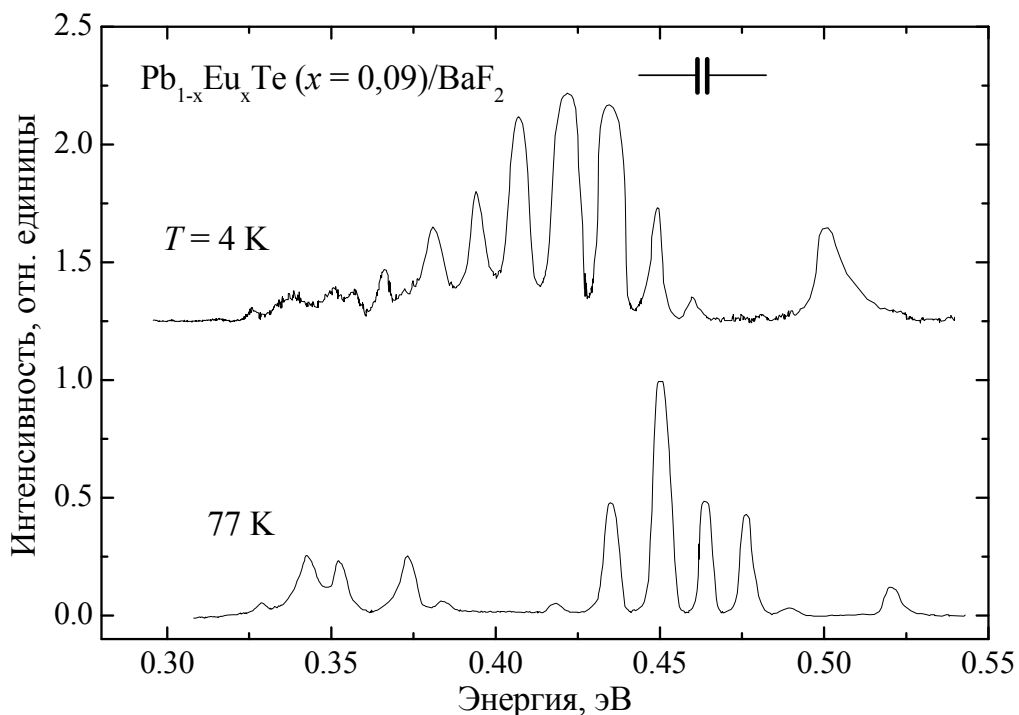


Рис. 1.13. Спектры ФЛ эпитаксиальных слоев твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}(x = 0,09)/\text{BaF}_2$  при 4 и 77 К, с температурой роста  $t_{\text{роста}} = 370 \text{ }^\circ\text{C}$  и толщиной слоя 7,6 мкм [76].

Также необходимо отметить, что дополнительные линии излучения в спектрах ФЛ проявляются не для всех  $x$ . Так для твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  с содержанием Eu  $0 \leq x$

$< 0,02$  дополнительных линий обнаружено не было вне зависимости от того, при какой температуре от 320 до 420 °С они были выращены. На рисунке 1.14 показаны спектры ФЛ слоев с содержанием Eu в пределах  $0 \leq x < 0,09$ . Все слои были выращены при температурах ниже 400 °С. Как видно из спектров, для образцов с составами равным 0 и 0,014 дополнительные линии не наблюдаются. Они начинают появляться только с  $x > 0,03$ , и с ростом содержания Eu их количество увеличивается и дополнительная полоса расширяется.

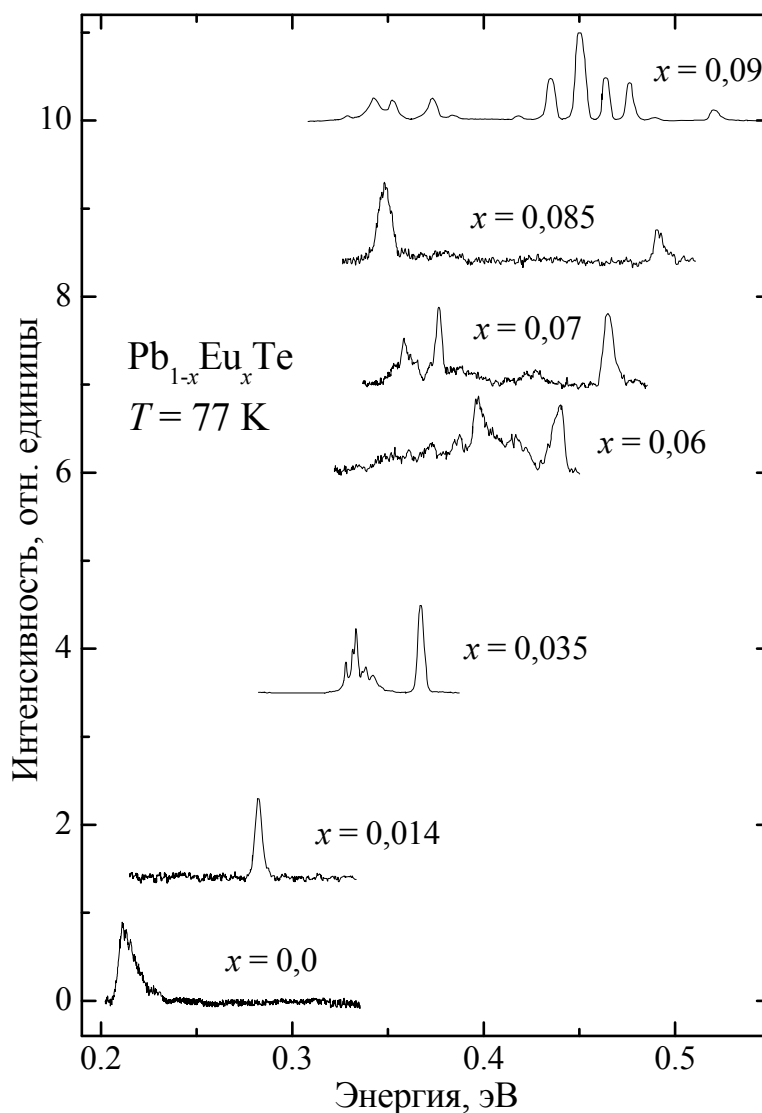


Рис. 1.14. Изменение спектров ФЛ эпитаксиальных слоев твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x < 0,09$ ) /  $\text{BaF}_2$ , выращенные при неоптимальных условиях, при  $T = 77 \text{ K}$  в зависимости от содержания Eu.

Наиболее вероятной причиной появления низкоэнергетических полос излучения представляются локальные неоднородности типа флуктуаций состава, возникающего из-за

низкой поверхностной диффузии атомов Eu во время роста эпитаксиального слоя. При неоптимальных температурах роста время диффузии атомов велико и дефектность такого типа может быть существенной, что приводит к появлению широкой группы дискретных дополнительных линий излучения. С увеличением температуры увеличивается скорость диффузии, что снижает вероятность флуктуации состава и приводит к снижению интенсивности дополнительных линий, их постепенному исчезновению и к однородности образца по всей поверхности.

Таким образом, наблюдаемые дискретные линии излучения можно объяснить наличием локальных областей с различным содержанием Eu (кластеризация или сегрегация в слое при низких температурах роста). В общем для всего образца твердый раствор имеет однородный состав с небольшими включениями материала меньшего состава. Это подтверждается оценками суммарной площади неоднородностей (менее 1 % от общей площади) и результатами сканирования лазерного луча по поверхности образца. Для понимания природы дополнительных линий необходимо дальнейшее изучение материала и изучение образцов методом микрофотолюминесценции с пространственным разрешением не менее 10 мкм.

В заключение можно сказать, что проведенная комплексная характеристика образцов позволила оптимизировать условия роста и получить однородные слои с высоким кристаллическим совершенством. В дальнейшем такие эпитаксиальные пленки использовались для изучения излучательной рекомбинации твердого раствора, оптических свойств материала и определения зависимостей  $E_g(x)$  и  $N(x)$ .



## Глава 2. Зонная структура и излучательная рекомбинация твердого раствора $Pb_{1-x}Eu_xTe$ ( $0 \leq x \leq 1$ )

Оптические измерения, в частности, наблюдение люминесценции и поглощения излучения в кристаллах, позволяют сделать заключения об энергетическом спектре полупроводника. Излучательная рекомбинация в полупроводниках может наблюдаться при различных способах возбуждения [77]: светом (фотолюминесценция), электронным лучем (катодолюминесценция) или током через  $p$ - $n$  переход (электролюминесценция). Фотолюминесценция (ФЛ) является информативным методом изучения электронных состояний в полупроводниках, определения состава и качества полученных эпитаксиальных слоёв. К её достоинствам можно отнести, во-первых, то, что она позволяет изучать материалы, не разрушая их. Во-вторых, при измерении спектров излучения влияние подложки (например её шунтирующее действие при электрических измерениях) сказывается не столь существенно.

Изучение излучательной рекомбинации твердого раствора  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) началось относительно недавно. Существуют несколько работ, посвященных излучательной рекомбинации  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  для составов  $x < 0,1$  в работах [47] и для  $x \geq 0,8$  в [43, 46, 78]. Естественно предположить, что для составов близких к бинарным соединениям люминесценция в большей степени будет определяться зонной структурой  $PbTe$  и  $EuTe$ . А для слоев с  $x$  имеющими промежуточное значение будет наблюдаться некая переходная область.

В работе [47] было сделано предположение, что на ФЛ уже в области малых составов ( $x \sim 0,1$ ) сказывается сильное влияние  $4f$  локализованных состояний  $Eu$ . Проведенные в дальнейшем измерения показали, что такой подход не позволяет полностью описать изменения люминесценции [79]. Поэтому необходимо более детальное изучение каналов излучательной рекомбинации твердого раствора  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) в зависимости от содержания  $Eu$  и ее взаимосвязь с изменением зонной структуры.

### 2.1. Энергетический спектр бинарных соединений $PbTe$ и $EuTe$

Зонная структура твердых тел является основополагающим представлением при рассмотрении различных свойств материалов. В случае твердого раствора  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), электронное строение в наибольшей степени изучено для бинарных соединений  $PbTe$  и  $EuTe$ . Для промежуточных составов существует небольшое количество работ, в которых

обсуждается изменение зонной структуры в зависимости от содержания Eu [48 - 50]. Детального исследования этого вопроса не проводилось.

Как показывают теоретические расчеты и экспериментальные измерения, зонная структура PbTe формируется следующим образом. Зона проводимости образуется  $6p$ -орбиталью свинца, а валентная зона –  $5p$ -орбиталью телура. Существуют работы, в которых учитывается, что помимо орбитали Te, в валентной зоне также присутствуют  $6s$  состояния Pb, но их вклад незначительный, и составляет менее 5% [80]. Экстремумы зон расположены в одной и той же точке  $k$ -пространства, в точке  $L$  зоны Бриллюэна. Они вырождены только по спину и почти зеркально отображают друг друга [1]. В точке  $L$  имеются еще две зоны проводимости и две валентные зоны, удаленные от основных на расстояние 1–2 эВ. Такой шестизонный спектр приводит к сильной непараболичности, которая проявляется при высоких концентрациях носителей заряда или при поглощении за краем запрещенной зоны. Для люминесценции влияние непараболичности невелико.

Из-за малости  $E_g$  эффективные массы носителей заряда малы. Расчет энергетической дисперсии  $E(k)$  проводился в работе [81], в нем взаимодействие между валентной зоной и зоной проводимости учитывалось точно, а влияние более глубоких зон - по  $k \cdot p$ -теории возмущения. Показано, что  $E(k)$  определяется взаимодействием шести энергетических зон, поэтому зона проводимости и валентная зона непараболичны и величина эффективных масс зависит от концентрации носителей (при увеличении возрастает).

Излучательные переходы происходят между зоной проводимости  $L_6^-$  и валентной зоной  $L_6^+$ . Спектры излучения при межзонной излучательной рекомбинации полупроводников IV-VI состоят из линии спонтанного излучения и возникающей на ее фоне линии вынужденного излучения [39]. Линию спонтанного излучения можно наблюдать при небольших уровнях возбуждения. Ее форма для прямых зона-зонных переходов характеризуется резким длинноволновым краем и экспоненциально спадающим высокоэнергетическим хвостом. Линия вынужденного излучения возникает при более высоком уровне возбуждения и располагается с длинноволновой стороны спектров спонтанного излучения и имеет более узкую симметричную форму.

Водородоподобные (примесные или экситонные) состояния в материалах типа  $A^4B^6$  не наблюдаются из-за высокой диэлектрической проницаемости и малой эффективной массы. Поэтому излучательные переходы, связанные с ними, в случае трехкомпонентных растворов, по крайней мере для малых  $x$ , рассматриваться не будут.

На Рис. 2.1 показаны спектры фотолюминесценции твердого раствора  $Pb_{0,86}Sn_{0,14}Te$  при различном уровне возбуждения. Из рисунка видно, что при постепенном увеличении

интенсивности падающего излучения ( $I$ ) изменяется форма спектров. Линия вынужденного излучения расположена в области низких энергий (она проявляется на спектрах 3 и 4), а со стороны высоких энергий пологий спад спонтанного излучения (спонтанное излучение показано на спектрах 1 и 2). Необходимо отметить, что халькогениды свинца имеют высокое значение показателя преломления и поэтому наблюдение спонтанного излучения в тонких пленках затруднено. Возникающее усиление света за счет высокого отражения на границах оптического раздела материал-воздух и материал-подложка стимулирует вынужденное излучение, поэтому спонтанное удается наблюдать только при малых мощностях возбуждения и при высокой чувствительности регистрирующей аппаратуры.

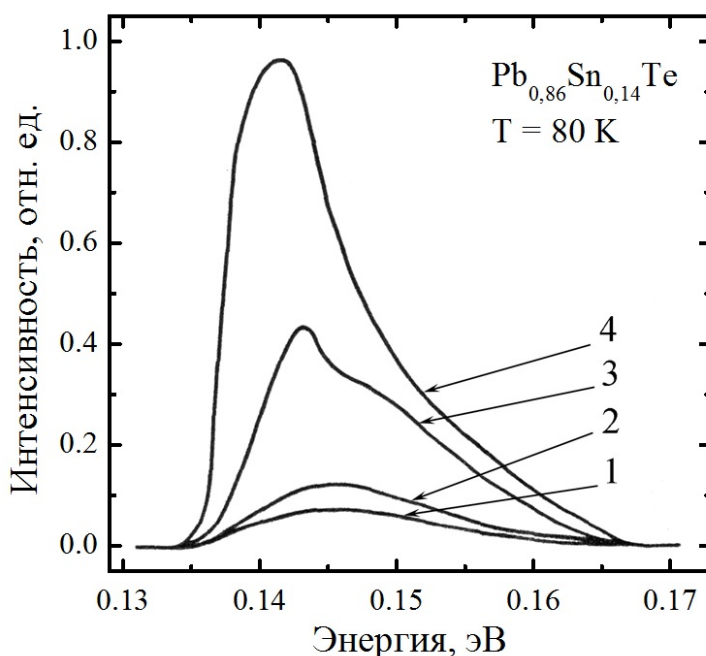


Рис. 2.1. Типичные спектры ФЛ твердого раствора на основе халькогенидов свинца [39] при различных уровнях возбуждения,  $I \cdot 10^{-2}$  Вт/см<sup>2</sup>,  $I$ : 1) 1,0; 2) 2,3; 3) 5,0; 4) 8,5.

Зонная структура халькогенидов европия изучалась во многих работах, например [56, 82]. Плотность электронных состояний валентной зоны и зоны проводимости, предложенное в работе [56], представлена на Рис. 2.2 для EuTe и EuSe. На данный момент считается, что потолок валентной зоны определяется уровнем  $\text{Eu}^{2+} 4f^7$  (терм  $^8S_{7/2}$ ). Он располагается на вершине валентной зоны, непосредственно над  $p$ -орбиталью халькогена (для EuSe – это  $4p$ , для EuTe – это  $5p$ ). Зона проводимости формируется  $5d$ -орбиталями атомов Eu. Они расщеплены кристаллическим полем на  $5d(t_{2g})$ - и  $5d(e_g)$ -состояния. Резонансно с  $5d(t_{2g})$ -состоянием располагается  $6s$ -орбиталь.

Как видно из рисунка, зонные структуры EuSe и EuTe очень похожи. Ширина запрещенной зоны у EuSe ( $E_g \approx 1,8$  эВ при  $T = 77$  К) немного меньше, чем у EuTe ( $E_g \approx 2,2$  эВ). Кроме того, эти бинарные соединения обладают схожими физическими свойствами [56]. Такие же утверждения верны и в отношении халькогенидов свинца PbSe и PbTe [1]. Поэтому при изучении зонной структуры твердого раствора  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  в зависимости от содержания Eu, представляется возможным проведение аналогии с зонной структурой твердого раствора  $Pb_{1-x}Eu_xSe$ .

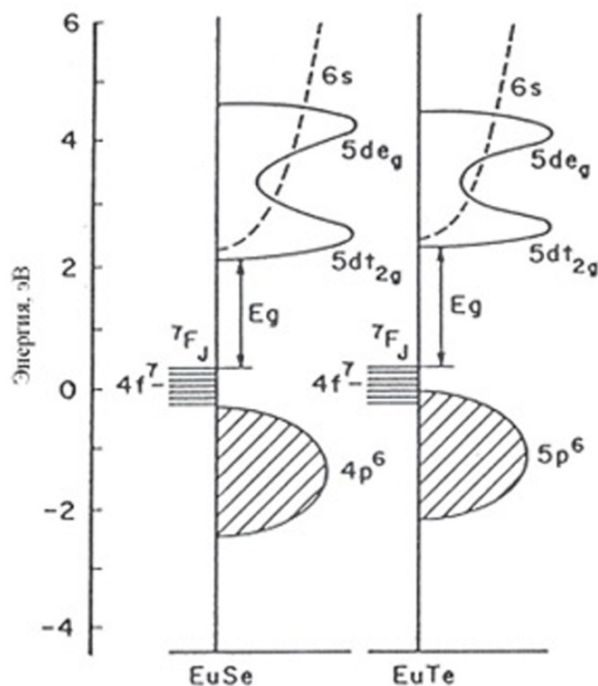


Рис. 2.2. Плотность электронных состояний валентной зоны и зоны проводимости EuSe и EuTe [56].

Как было установлено в работах [56, 83, 84] экстремумы валентной зоны и зоны проводимости EuTe расположены в разных точках  $k$ -пространства. Вообще,  $4f$ -состояния, образующие потолок валентной зоны, сильно локализованы и поэтому в пространстве импульсов не должны иметь дисперсии. Но, вследствие существенного перекрытия плотностей состояний  $f$ - и  $p$ -электронов, они образуют максимум валентной зоны в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна [83]. Минимум зоны проводимости расположен в точке  $X$  зоны Бриллюэна. Такое представление хорошо согласуется с магнито-оптическими измерениями [85].

Как показано в работах [78, 85, 86], поглощение излучения и люминесценция в EuTe происходят с различными энергиями. Край поглощения, полученный из измерений спектров пропускания, равен 2,25 эВ. А из измерений фотолюминесценции объемных

кристаллов [86] и эпитаксиальных слоев [78] было установлено, что излучательная рекомбинация наблюдается в двух областях спектра (Рис. 2.3), при энергиях перехода 1,5 эВ и 1,9 эВ при  $T = 1,7$  К, что гораздо ниже по энергии чем край поглощения.

Первая линия излучения в области энергий 1,5 эВ связывается с наличием дефектов. Ее положение с уменьшением содержания Eu не изменяется и при  $x < 0,98$  она не наблюдается. Вторая линия излучения в области энергий 1,9 эВ связывается с образованием нижележащего состояния в  $X$ -долине 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  $\text{Eu}^{2+}$ , становятся разрешенными. Строго говоря, последняя линия состоит из двух, вторая ее часть является магнитным повторением ( $\text{MX}_1, \text{MX}_2$ ).

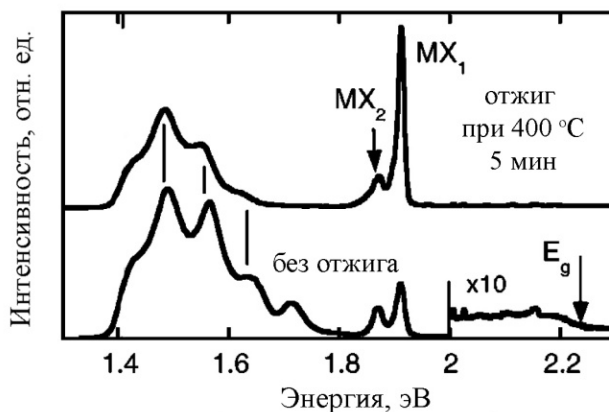


Рис. 2.3. Спектр излучения эпитаксиального слоя  $\text{EuTe}$  при  $T = 1,7$  К [43].

Изменение зонной структуры тройного твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) в зависимости от содержания Eu обсуждалось в нескольких работах. Основным объектом исследования были  $4f$  состояния ионов Eu. В работах [48, 49] из сопоставления со свойствами твердых растворов  $\text{PbSrTe}$ ,  $\text{PbYbTe}$   $\text{PbMnTe}$ , а также магнитных и магнито-оптических измерений делается вывод, что  $4f$  состояния начинают влиять на свойства материала уже примерно при  $x > 0,1$ . При  $x > 0,3$  уже необходимо учитывать их существенное перемешивание с  $p$  состояниями Te, образующими валентную зону. Но потолок валентной зоны (как и для  $\text{EuTe}$ ) они начинают определять только при  $x$  существенно больше 0,5.

В работе [50] предлагается другой подход. В ней также было установлено, что влияние  $4f$  состояний уже сказывается при  $x > 0,07$ , но из измерений рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было получено, что при  $x \sim 0,1$  наблюдается заметное

увеличение их плотности состояний. Поэтому в данной работе предполагается, что, возможно, уже при  $x \sim 0,1$  потолок валентной зоны определяется локализованными  $4f$ -орбиталями Eu.

Теоретический расчет изменения зонной структуры с содержанием Eu из первых принципов проводился только для материала PbEuSe в работе [87]. Результат показан на Рис. 2.4. За основной уровень с энергией равной нулю принята  $4p$ -орбиталь Se, показанная черной линией. Как видно из рисунка, сначала в области составов  $x \sim 0,5$  происходит смена дна зоны проводимости на  $5d$ -орбиталь Eu, и только при  $x \sim 0,7$   $4f$ -состояния Eu начинают определять потолок валентной зоны.

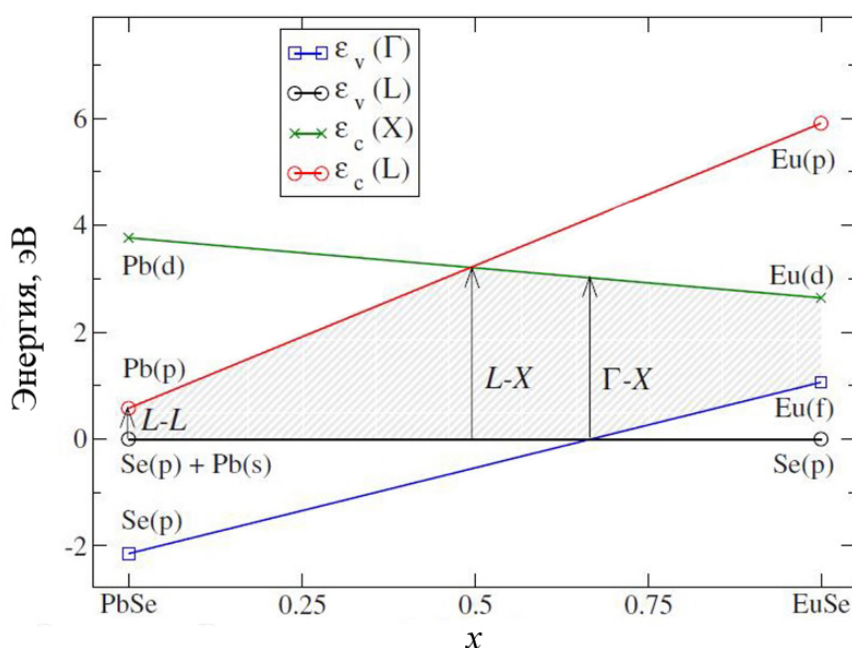


Рис. 2.4. Схема изменения зонной структуры твердого раствора  $Pb_{1-x}Eu_xSe$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) [87].

Исходя из данного расчета и сравнения свойств бинарных соединений (PbTe - PbSe и EuTe - EuSe), можно предположить, что предложенный в работах [48, 49] подход к изменению зонной структуры PbEuTe в зависимости от содержания Eu является более правильным, и  $4f$ -состояния начинают определять потолок валентной зоны только ближе к  $x = 1$ . Чтобы удостовериться в этом и установить взаимосвязь изменения зонной структуры твердого раствора от состава с изменением его излучательной рекомбинации, в данной работе было проведено изучение фотолюминесценции твердого раствора  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $0 \leq x \leq 0,32$ ) в зависимости от состава, уровня возбуждения и температуры.

## 2.2. Излучательная рекомбинация твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ ( $0 \leq x \leq 0,32$ )

### 2.2.1. Зависимость интенсивности и спектров излучения от содержания Eu

Из проведенных измерений ФЛ эпитаксиальных слоев твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 0,32$ ) было установлено, что интенсивность излучения падает с увеличением содержания Eu. На Рис. 2.5 показана зависимость среднего (по образцам) значения интегральной интенсивности ФЛ от состава при 77,4 К. Интенсивность приведена в относительных единицах, при этом величина интенсивности излучения, наблюдаемая для  $\text{PbTe}$  ( $x = 0$ ), 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.

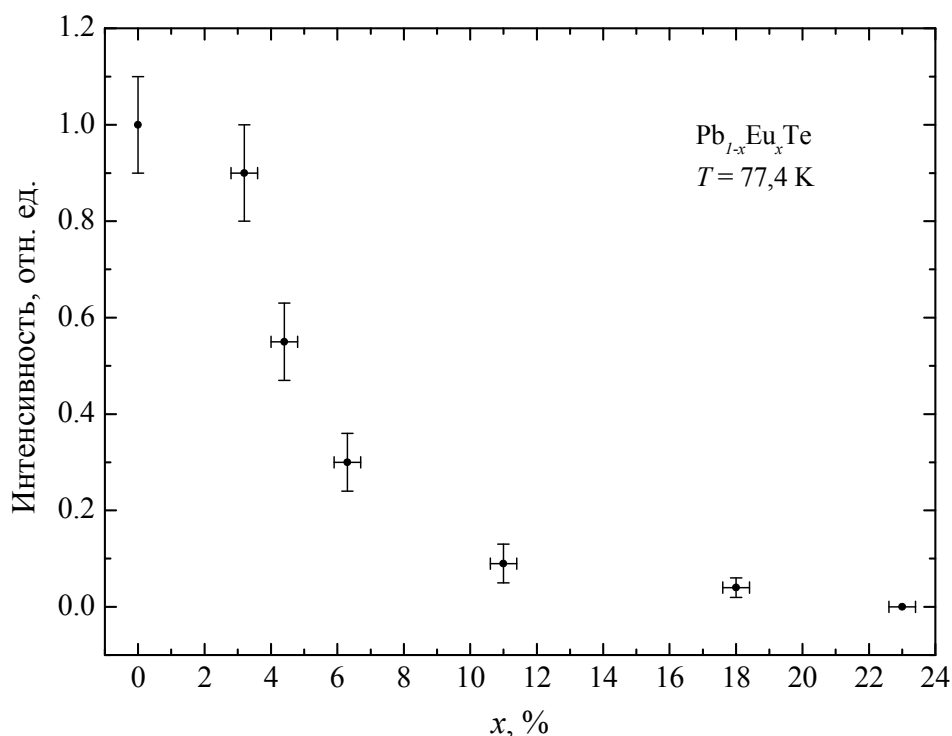


Рис. 2.5. Зависимость среднего значения интегральной интенсивности ФЛ эпитаксиальных слоев  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 0,23$ ) от состава при 77 К [79].

На Рис. 2.6 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 77,4 К. Измерения для всех составов проводились при одинаковых условиях (интенсивность возбуждения в импульсе  $I \approx 5 \cdot 10^5$  Вт/см<sup>2</sup> и

энергетическое разрешение монохроматора 1 мэВ). Как видно из рисунка, с увеличением содержания Eu в твердом растворе интенсивность линии излучения уменьшается, а ее форма симметризуется.

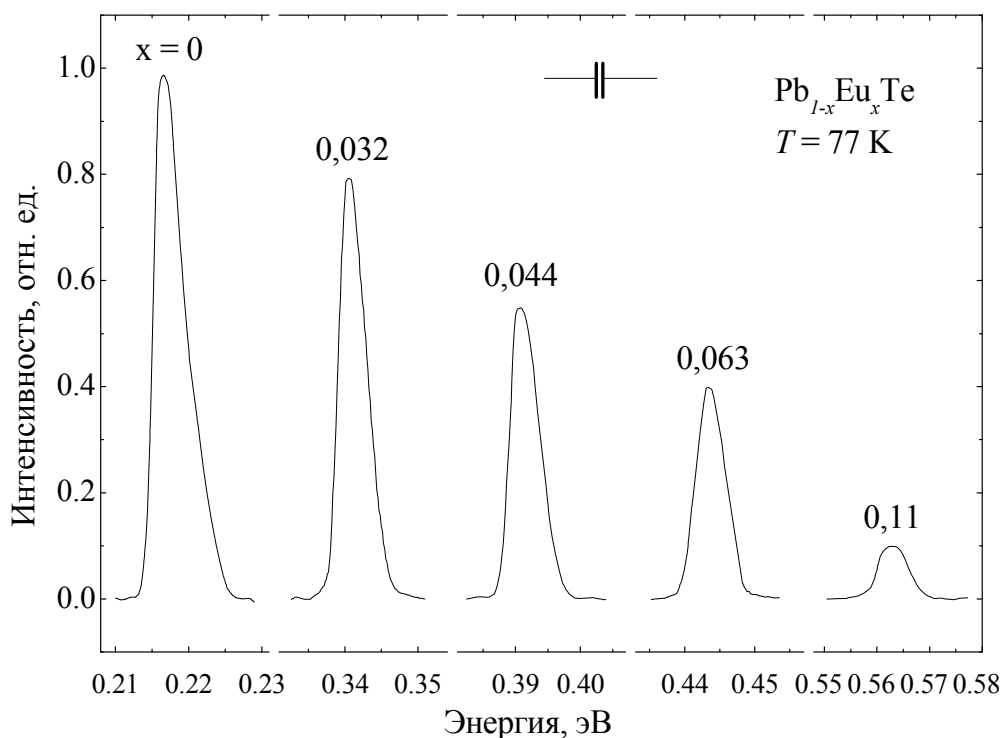


Рис. 2.6. Зависимость спектров ФЛ эпитаксиальных слоев  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $0 \leq x \leq 0,11$ ) от состава  $x$  при 77 К и одинаковом уровне возбуждения [79].

Необходимо отметить, что излучение PbTe попадает в область высокого поглощения в атмосфере. Поэтому в измеренных спектрах присутствуют линии поглощения воды и  $CO_2$  (Рис. 2.7а). Для их компенсации можно использовать спектры поглощения атмосферы, полученные при помощи глобара или фурье спектрометра. На Рис. 2.7б показан уже обработанный спектр.

Как видно из Рис. 2.6 и Рис. 2.7, форма спектров излучения PbTe асимметрична и имеет резкий край со стороны малых энергий и более пологий со стороны больших. Такая асимметрия наблюдается при  $x < 0,06$  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 носит вынужденный характер ( $k_0T = 6,8$  мэВ при 77,4 К).

На Рис. 2.8 представлены спектры ФЛ с различной интенсивностью возбуждения для трех составов твердого раствора  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $x = 0, 0,032, 0,063$ ) при температурах  $T = 7,7; 77,4$  и 120 К. Интенсивность возбуждения изменялась от  $I \approx 10^5$  до  $I \approx 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>.



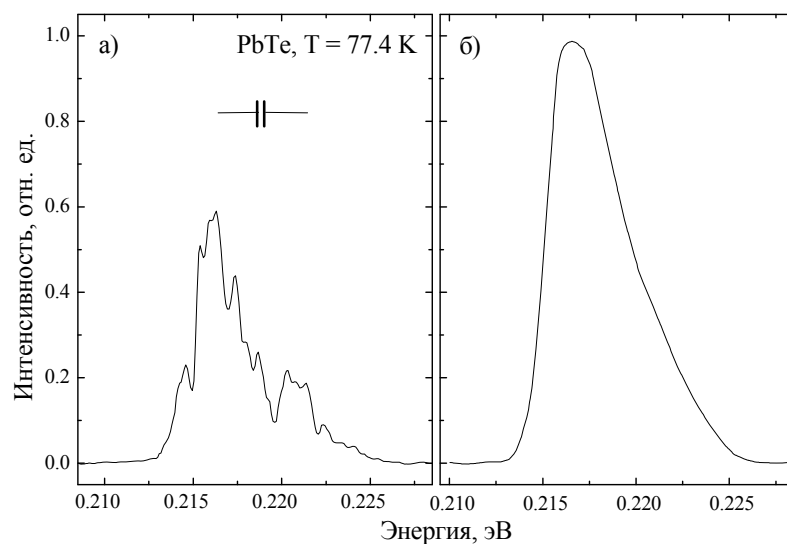


Рис. 2.7. Спектр ФЛ эпитаксиального слоя PbTe, измеренный при температуре 77,4 К: а) спектр с линиями поглощения атмосферы, б) обработанный спектр.

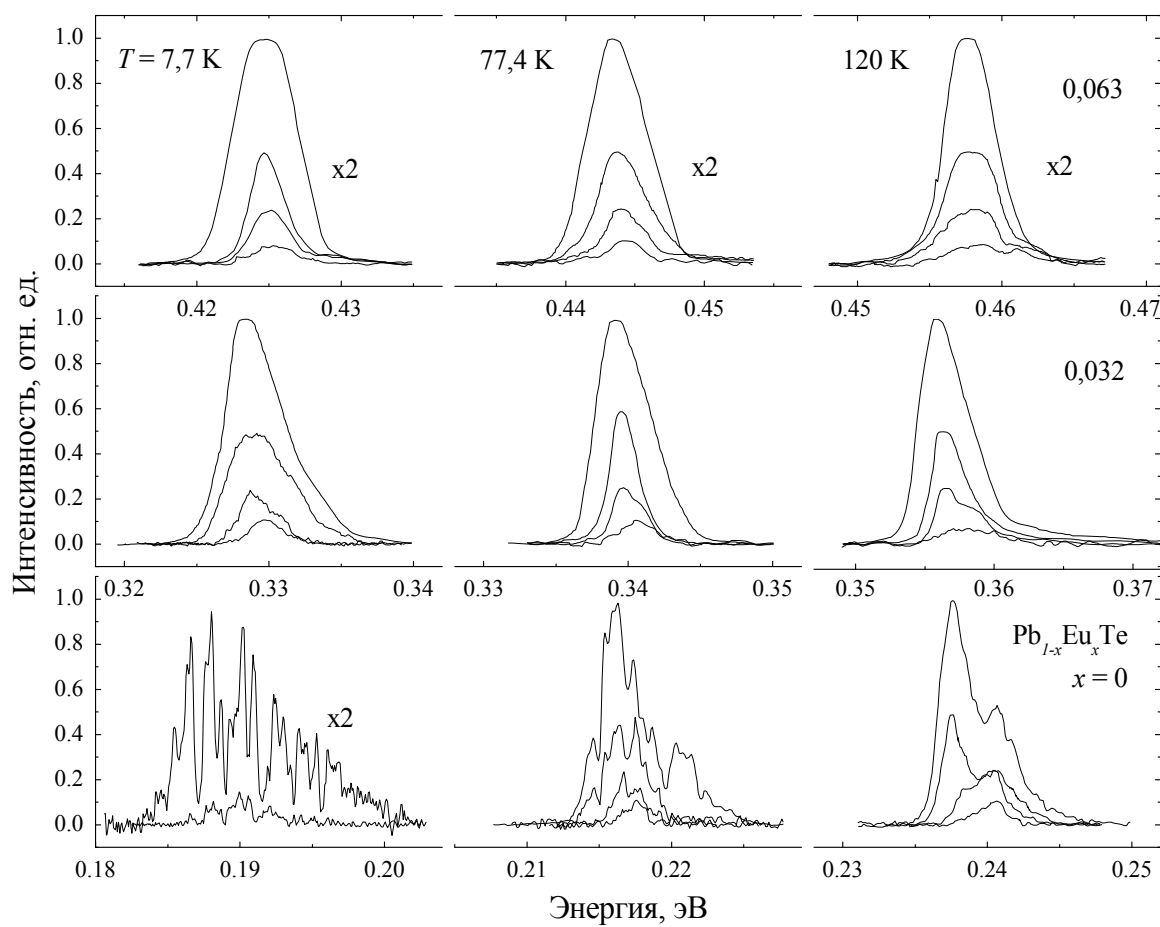


Рис. 2.8. Спектры ФЛ эпитаксиальных слоев твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $x = 0, 0,032, 0,063$ ) при  $T = 7,7; 77,4$  и  $120$  К и различном уровне возбуждения [79].

При наименьшем уровне возбуждения с увеличением температуры ширина спектра на полувысоте увеличивается для всех составов. Так для  $x = 0,032$  и  $0,063$  при температуре  $7,7$  К ширины спектров составляют  $\Delta E \approx 3$  мэВ ( $k_0T = 0,7$  мэВ), а при  $120$  К -  $\Delta E \approx 10$  мэВ ( $k_0T = 10$  мэВ). С увеличением интенсивности возбуждения спектры уширяются и появляются линии вынужденного излучения. Для составов  $x = 0$  и  $0,032$  вынужденное излучение возникает с низкоэнергетической стороны спектра спонтанного излучения. При этом с увеличением содержания Eu характерная асимметрия формы спектров излучения начинает меняться и спектры постепенно симметризируются. Как видно из рисунка, уже для  $x = 0,063$  положение максимума линии излучения с увеличением уровня возбуждения не изменяется и форма спектра остается симметричной.

Полученные результаты по изменению интенсивности и формы спектров люминесценции эпитаксиальных слоев PbEuTe в дальнейшем использовались при анализе роли междолинного рассеяния в излучательной рекомбинации твердого раствора.

### 2.2.2. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава и температуры

Известно, что для бинарных полупроводников типа  $A^4B^6$  из-за сильного спин-орбитального взаимодействия имеет место изначальная инверсия зон  $L_6^+$  и  $L_6^-$ , что приводит к положительному коэффициенту  $dE_g/dT$ . Знак этого коэффициента можно изменить, принудительно осуществляя обратную инверсию зон. Это достигается путем перехода к тройным твердым растворам (например, изменяя состав PbSnTe, PbSnSe) или путем приложения высокого гидростатического давления [88].

В случае твердого раствора  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  с увеличением содержания Eu коэффициент  $dE_g/dT$ , будучи положительным, сначала уменьшается по величине, и для EuTe становится отрицательным. Из Рис. 2.9 видно, что для составов  $0 \leq x \leq 0,11$  коэффициент  $dE_g/dT$  уменьшается с  $0,47$  мэВ/К для  $x = 0$ , до  $0,27$  мэВ/К для  $x = 0,11$ . Как и у обычных полупроводников, зависимости  $E_g(T)$  имеют достаточно широкую линейную область со стороны высоких температур. В них, в отличие от твердых растворов с высоким содержанием Eu ( $0,8 \leq x \leq 1$ ), особые точки, связанные с магнитным фазовым переходом [46, 78] для приведенных температур измерения, не наблюдались. Штрих-пунктирная кривая на рисунке указывает начало линейности кривых и ограничивает область низких температур, при которых зависимость  $E_g(T)$  нелинейна. Пунктирная кривая со стороны высоких температур соответствует одинаковой интегральной интенсивности ФЛ. Здесь также видно, что при увеличении содержания Eu излучательная рекомбинация быстрее затухает с температурой.

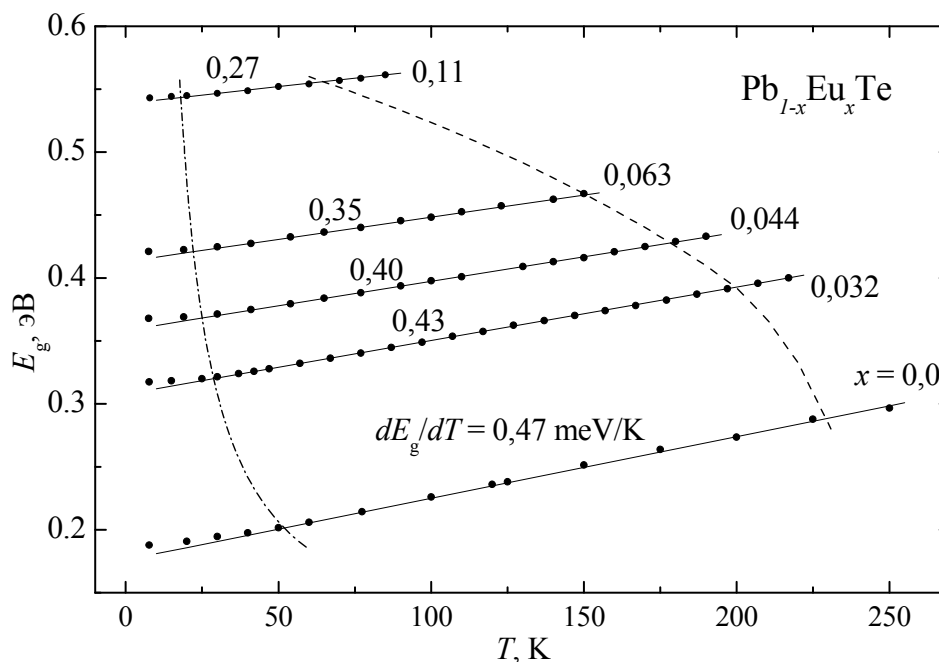


Рис. 2.9. Зависимость ширины запрещенной зоны твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 0,11$ ) от температуры [79]. Штрих-пунктирная кривая ограничивает область линейности коэффициента  $dE_g/dT$  со стороны низких температур. Пунктирная кривая справа соответствует одинаковой интегральной интенсивности излучения.

Таким образом, смена минимума в зоне проводимости при небольшом добавлении Eu приводит к заметному уменьшению коэффициента  $dE_g/dT$  с последующей инверсией знака. Так, в предельном случае для  $\text{EuTe}$  коэффициент  $dE_g/dT$ , определенный из спектров поглощения при температурах 80 и 295 К, равен 0,19 мэВ/К [79]. Такая температурная зависимость обусловлена переходами между  $f$ -состояниями, частично гибридованными с валентной зоной, в  $X$ -минимум зоны проводимости.

### 2.3. Роль междолинного рассеяния в изучательной рекомбинации

Наблюдаемое изменение интенсивности и формы спектров ФЛ твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  можно связать с изменением зонной структуры твердого раствора с увеличением содержания Eu, что приводит к уменьшению интенсивности излучательной рекомбинации. Для более детального представления изменений, происходящих в зонной структуре твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ , на Рис. 2.10 в зависимости от состава показаны положения линий излучения для  $0 \leq x \leq 0,18$  при 77 К и края поглощения для  $0 \leq x \leq 1$  при 80 К. Для наглядности кружочки на кривой  $k_{\text{edge}}(x)$  при  $x > 0,1$  соединены пунктирной

линией. Как видно из рисунка, в области малых составов, данные по ФЛ совпадают по энергии с положением края поглощения. Обе кривые имеют изгиб в области  $x \approx 0,06$ .

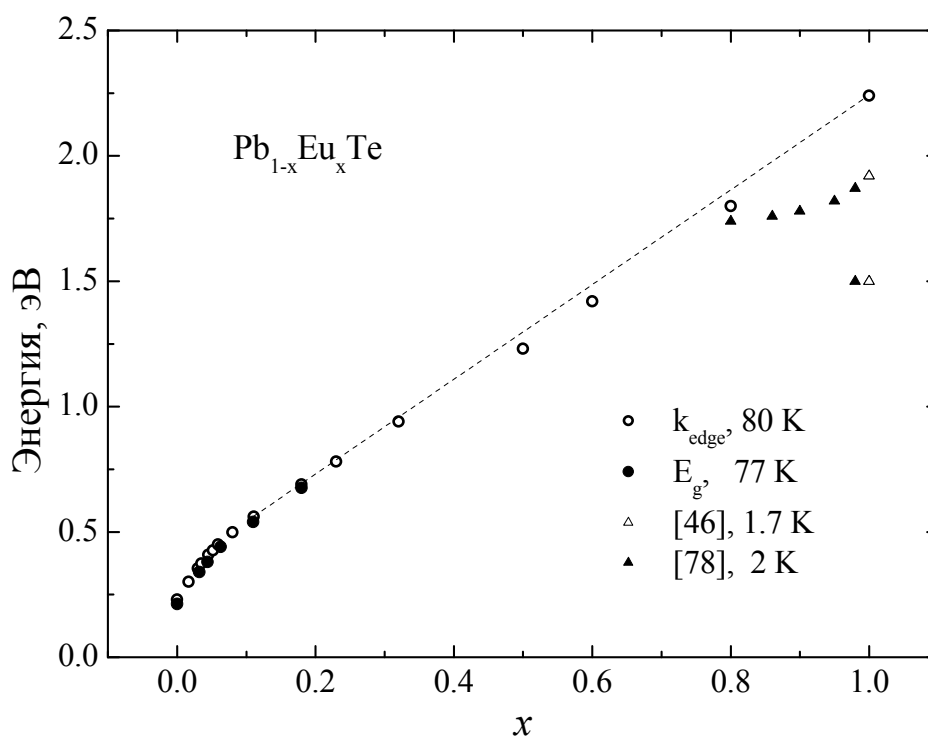


Рис. 2.10. Зависимость ширины запрещенной зоны при 77 К (точки) и края поглощения при 80 К (кружочки) твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  от состава [79]. Треугольниками для сравнения показаны положения линий излучения, полученные в работах [46, 78] из измерений ФЛ при  $T \leq 2$  К.

Треугольниками показано положение линий излучения, полученные в работах [46] для составов  $0,8 \leq x \leq 1$  при 2 К и [78] для  $x = 1$  при 1,7 К. Для  $\text{EuTe}$  в спектре излучения присутствуют две линии, расположенные ниже края поглощения (Рис. 2.3). Первая линия в области энергий 1,5 эВ связывается с наличием дефектов. Ее положение с уменьшением содержания  $\text{Eu}$  не изменяется и при  $x < 0,98$  она не наблюдается. Вторая линия излучения в области энергий 1,9 эВ связывается с образованием нижележащего состояния в  $X$ -долине 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  $\text{Eu}^{2+}$ , становятся разрешенными. С уменьшением содержания  $\text{Eu}$  эта линия смещается в сторону меньших энергий и имеет слабый изгиб при  $x \sim 0,85$ . Надо учесть, что обе линии ФЛ с ростом температуры сдвигаются в сторону больших энергий на 0,1 эВ при 80 К.

Таким образом, на основе литературных данных и полученных результатов, предлагается следующая схема (Рис. 2.11) изменения зонной структуры твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  для всей области составов  $0 \leq x \leq 1$ . 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 [56]. Зона проводимости PbTe определяется  $6p$ -орбиталями Pb. А зона проводимости EuTe формируется резонансно расположенными  $5d$ - и  $6s$ -орбиталями Eu.

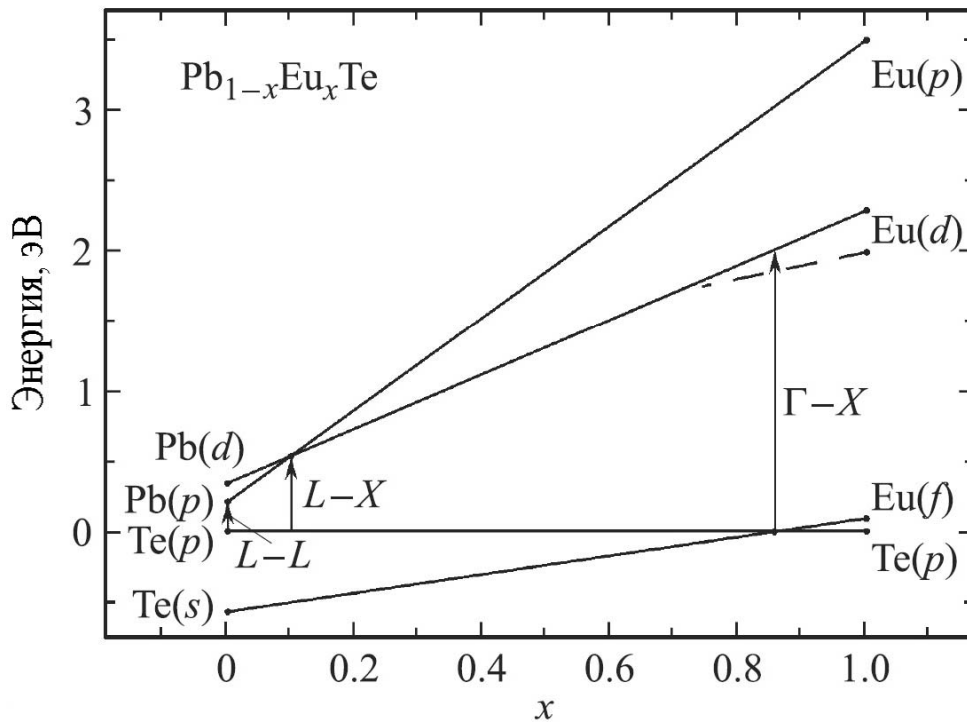


Рис. 2.11. Схема изменения зонной структуры твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  от состава [79].

В PbTe ( $E_g \approx 0,2$  эВ) оптические переходы происходят между  $L_6^+$  и  $L_6^-$  точками зоны Бриллюэна. С добавлением Eu ширина запрещенной зоны твердого раствора увеличивается и наклон прямой на Рис. 2.11, отражающей положение дна зоны проводимости до  $x \sim 0,1$ , равен наклону кривой  $E_g(x)$  (Рис. 2.10) до точки изгиба. При этом поглощение и излучение происходят примерно с одной и той же энергией.

Для составов с содержанием Eu, близким к единице (правая часть Рис. 2.11), наблюдается более сложная картина. Поглощение и излучение происходит с участием

разных по энергии состояний зоны проводимости, показанных на Рис. 2.11 соответственно прямой и пунктирной линией. Исходя из расчетов зонной структуры и вероятностей переходов в EuTe было получено [84], что поглощение происходит на более высокое энергетическое состояние, минимум которого расположен в точке  $\Gamma$  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. 2.10 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  $Pb_{1-x}Eu_xTe$ , и при  $x > 0,1$  происходит смена абсолютного минимума ( $L \rightarrow X$ ). В этом случае рассеяние неравновесных носителей заряда происходит в  $X$ -долину, излучательные переходы становятся непрямыми, спектры симметризируются и квантовый выход излучения уменьшается. 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 [46]. Следует отметить, что в зависимости положения линии излучения от состава при  $x \sim 0,85$  также 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  $\Gamma$  зоны Бриллюэна.

Такая схема изменения зонной структуры твердого раствора  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) хорошо согласуется с зонной структурой твердого раствора  $Pb_{1-x}Eu_xSe$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) (Рис. 2.4), рассчитанной в работе [87].

### Глава 3. Дисперсия показателя преломления твердого раствора $Pb_{1-x}Eu_xTe$ ( $0 \leq x \leq 1$ ) ниже края поглощения

#### 3.1. Оптические постоянные и их дисперсия

Для описания взаимодействия излучения с веществом необходимы две величины. Исторически первыми были введены такие оптические постоянные как показатель преломления  $N$  и коэффициент поглощения  $\alpha$ . Они характеризуют количественные изменения излучения безотносительно к процессам внутри вещества. Впоследствии появилась еще одна пара величин, называемая комплексной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ , ее реальная и мнимая части. Она отражает взаимное влияние вещества и электромагнитного поля друг на друга. Обе эти пары величин взаимосвязаны [89].

Оптические постоянные являются важными характеристиками материала, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Например, зависимости частотной дисперсии  $N$  используются при конструировании и расчете различных приборов, таких как оптические фильтры, просветляющие покрытия на основе тонких пленок, а также лазеров различных типов, особенно, состоящих из многослойных гетероструктур.

Иллюстрация изменения  $N$  и  $\alpha$  в полупроводниковых материалах в зависимости от длины волны излучения показаны на Рис. 3.1 на примере GaAs [90]. Этот материал в данном случае выбран из соображения большей наглядности, так как именно для него удалось найти зависимости в наибольшем интервале длин волн. Условно можно выделить три области, определяемые характером взаимодействия излучения с веществом.

Во-первых, это две области поглощения. Одна из них связана с электронными возбуждениями. Это и междузонные переходы, определяемые шириной запрещенной зоны (на рисунке показана как край поглощения), и различные переходы в примесях и дефектах. Эта область больших частот или энергий, описываемая оптической диэлектрической постоянной ( $\epsilon_{opt}$ ). Другая область, малых частот и энергий, описываемая статической диэлектрической постоянной ( $\epsilon_{st}$ ), связана с поглощением излучения на колебаниях ионов решетки. Причем максимум поглощения приходится на длину волны, исторически имеющую название остаточного излучения (reststrahlen wavelength), которая соответствует излучению с частотой, близкой к частоте собственных колебаний ионов кристаллической решетки.

Центральная область на рисунке - область частот излучения, для которых материал в принципе прозрачен, т.е. какие-либо процессы оптического возбуждения вещества отсутствуют. Здесь необходимо отметить, что в данном диапазоне поглощение может

происходить на свободных носителях заряда ( $\alpha_{сн}$ ). Но в собственных и слаболегированных полупроводниках концентрации свободных носителей не велики, поэтому  $\alpha_{сн}$  составляет  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ . и ею можно пренебречь.

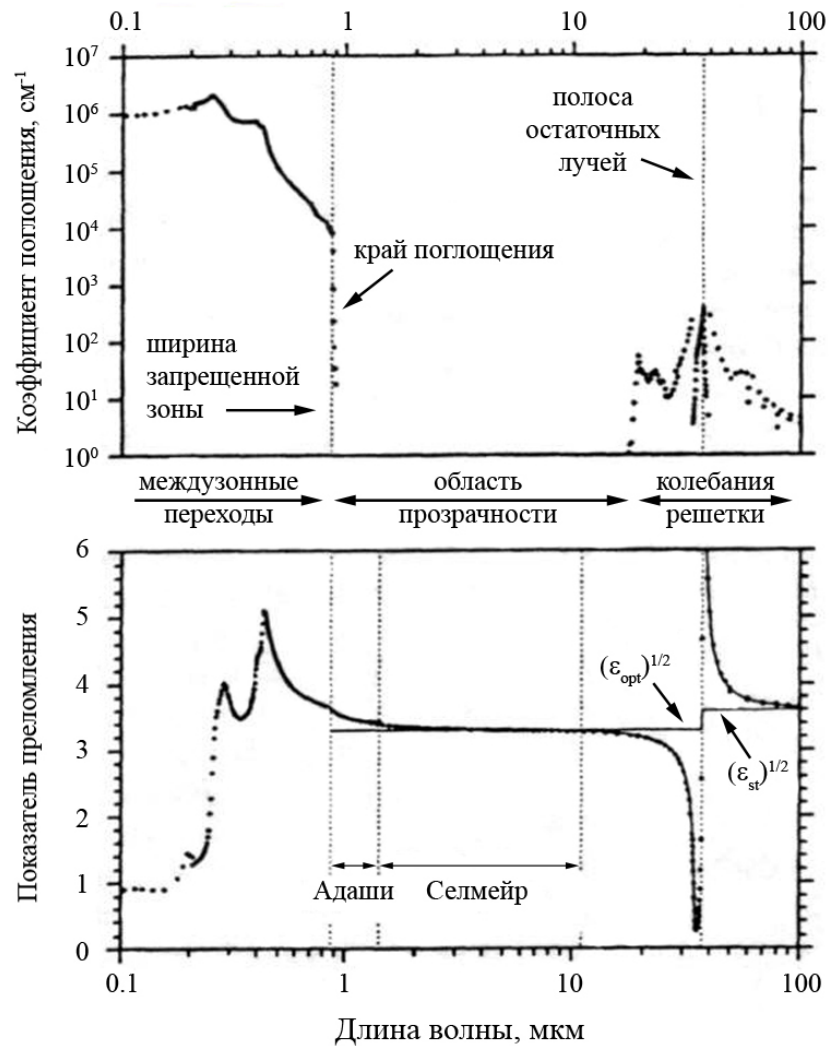


Рис. 3.1. Зависимости показателя преломления и коэффициента поглощения GaAs от длины волны излучения [90].

Если сравнить зависимости для  $N$  и  $\alpha$ , видно, что между обоими кривыми присутствуют определенные закономерности. Появление поглощения электромагнитного излучения в веществе на определенной частоте  $\omega$  вызывают изменения в показателе преломления. Причем в области резонансного поглощения кривая  $N(\omega)$  имеет максимум и дисперсия изменяется с аномальной на нормальную. Эта взаимосвязь математически выражается посредством соотношений Крамерса-Кронига [91, 92]:

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} v. p. \int_0^{\infty} \frac{\omega' \kappa(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (3.1a)$$



$$\kappa(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} v.p. \int_0^{\infty} \frac{n(\omega')-1}{\omega'^2-\omega^2} d\omega', \quad (3.16)$$

где  $\kappa$  - безразмерный показатель преломления (коэффициент экстинкции), связанный с коэффициентом поглощения выражением  $\kappa = 4\pi\alpha_0/\lambda$ .

Эти соотношения не дают выражения для оптических потерь в явном виде, а определяют их численные зависимости одной через другую, в интервале частот от нуля до бесконечности. Они имеют общий характер и не относятся к какому-либо конкретному материалу. Соотношения Крамерса-Кронига являются математическим следствием общего (вне зависимости от типа процесса и области применения) принципа причинности [93]. Его смысл заключается в том, что возмущение системы, возникающее при внешнем воздействии, не может проявляться быстрее чем само воздействие.

Для представления  $N(\omega)$  в явном аналитическом виде обычно используют эмпирическую модель осцилляторов [90]. Она описывает взаимодействие оптического излучения с заряженными частицами вещества, ведущими себя как механические осцилляторы определенной частоты. Эта частота является подгоночным параметром и не несет в себе никакой физической природы, хотя и отражает наличие поглощения в веществе в данной области частот. Наиболее удобными для такого представления являются эмпирические выражения Коши [94] и Селмейера [95]. Они используются только для области прозрачности материала (смотри Рис. 3.1). Так выражение Селмейера, имеющее в общем случае вид:

$$N^2(\lambda) = f_0 + \sum_i \frac{f_i \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2}, \quad (3.2)$$

где  $i$  – номер осциллятора,  $f_i$  – сила его резонансного поглощения,  $\lambda_i$  – длина волны поглощения.

Для полупроводниковых материалов часто используют соотношение Селмейера второго порядка ( $i = 2$ ). Как будет показано в дальнейшем, такое представление оказывается достаточным для описания частотной дисперсии показателя преломления эпитаксиальных слоев твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) в средней ИК области спектра ниже края поглощения.

### 3.2 Показатель преломления и коэффициент поглощения твердого раствора $\text{PbEuTe}$

Оптические свойства твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), хорошо изучены для бинарных соединений  $\text{PbTe}$  [96 - 98] и  $\text{EuTe}$  [41]. Для тройного раствора измерения проводились в основном для малых составов  $x < 0,05$  [99, 100].

На Рис. 3.2 (а и б) показаны изменения показателя преломления и коэффициента поглощения для эпитаксиальных слоев твердого раствора  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  с  $x < 0,05$  для частот от 1000 до 4500  $см^{-1}$ . Край поглощения ( $k_{edge}$ ) определяется переходам между валентной зоной и зоной проводимости полупроводникового соединения  $PbEuTe$ . Поэтому частота излучения на которой расположен  $k_{edge}$  соответствует ширине запрещенной зоны материала. Как видно из рисунков, на данной частоте в зависимости  $N(\omega)$  присутствует максимум. На Рис. 3.2а эти области отмечены стрелками с пометкой  $E_g$ .

Показатель преломления твердого раствора с увеличением  $Eu$  уменьшается. Так при азотной температуре для  $PbTe$  он приблизительно равен 6, а уже для  $x = 0,048$ :  $N \approx 5$ . С уменьшением температуры показатель преломления увеличивается. Край поглощения ведет себя противоположным образом. С увеличением  $x$  его положение смещается в сторону больших частот, а с увеличением температуры в сторону меньших частот. Значения коэффициентов поглощения достигают величин  $10^4 - 10^5$   $см^{-1}$ .

Для области частот по энергии ниже ширины запрещенной зоны поглощение излучения происходит только на свободных носителях. Его величину можно оценить по следующей формуле (в  $см^{-1}$ ):

$$\alpha_{сн} = 5,26 \cdot 10^{-17} \frac{n \cdot \lambda^2}{N \cdot \mu \cdot m_{\sigma}^2}, \quad (3.3)$$

где  $n$  - концентрация свободных носителей заряда [ $см^{-3}$ ],  $\lambda$  - длина волны излучения [ $мкм$ ],  $N$  - реальная часть показателя преломления,  $\mu$  - подвижность носителей заряда [ $см^2/В \cdot с$ ],  $m_{\sigma}$  - эффективная масса проводимости:

$$\frac{1}{m_{\sigma}} = \frac{1}{3} \left( \frac{2}{m_t} + \frac{1}{m_l} \right), \quad (3.4)$$

где  $m_t$  - эффективная масса перпендикулярная оси вращения эллипсоида энергии в  $k$  пространстве,  $m_l$  - эффективная масса вдоль оси. Для  $PbTe$  они имеют значения  $m_t = 0,022m_0$  и  $m_l = 0,24m_0$  [1].

Используя значения, полученные из электрофизических измерений (таблица 3), и вводя поправки для значений эффективных масс (с увеличением  $E_g$  для  $A^4B^6$  они увеличиваются примерно пропорционально изменению  $E_g$ ) можно оценить значения  $\alpha_{сн}$  для составов  $x \leq 0,1$ . Они получаются приблизительно равные 10 - 20  $см^{-1}$ . Например, если положить  $\lambda = 5$   $мкм$ ,  $n = 10^{17}$   $см^{-3}$  и  $\mu = 10^3$   $см^2/В \cdot с$ , то при  $T = 77$  К для  $PbTe$   $N = 6$ ,  $E_g = 0,213$  эВ и получается  $\alpha_{сн} \approx 20$   $см^{-1}$ , а для  $Pb_{0,94}Eu_{0,06}Te$   $N = 4,9$ ,  $E_g = 0,41$  эВ, увеличивая эффективные массы пропорционально увеличению ширины запрещенной зоны получаем  $m_t = 0,042m_0$ ,  $m_l = 0,46m_0$  и  $\alpha_{сн} \approx 10$   $см^{-1}$ . Тогда коэффициент ослабления излучения на толщине в 1  $мкм$  будет  $\approx 10^{-3}$ .

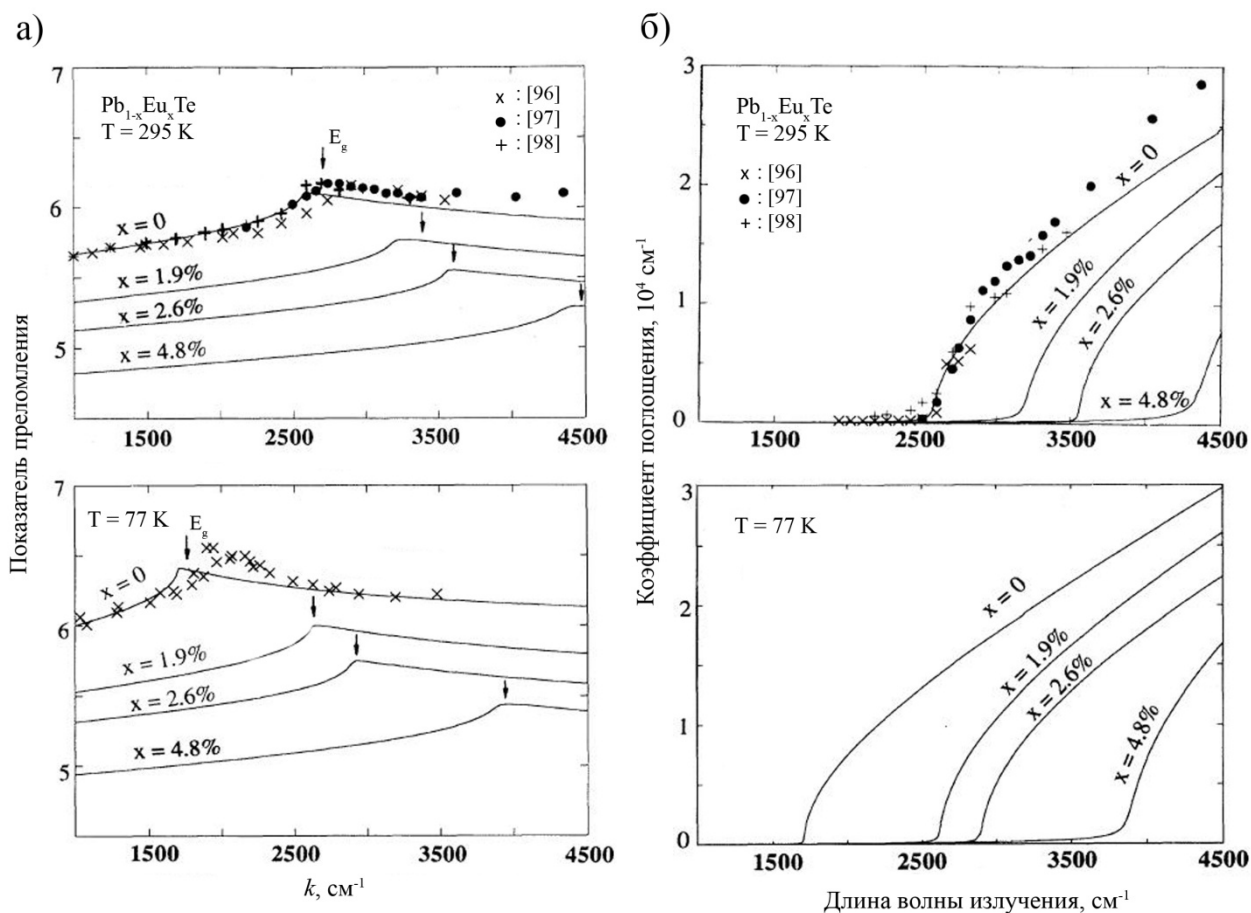


Рис. 3.2. Зависимости а) показателя преломления и б) коэффициента поглощения твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x < 0,05$ ) от частоты излучения при двух температурах 77 и 295 К [99].

Целью данной работы является определение частотной дисперсии показателя преломления эпитаксиальных слоев твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) ниже края поглощения во всем диапазоне составов, при двух различных температурах (77 К и 295 К) и в области частот излучения от  $650 \text{ cm}^{-1}$  до  $8000 \text{ cm}^{-1}$ . Необходимо установить вид и особенности зависимостей  $N(\omega)$  для различных  $x$ , как они изменяются с температурой и каким образом взаимосвязаны с шириной запрещенной зоны. Значения показателя преломления в дальнейшем будут использоваться при моделировании и расчете спектров пропускания брэгговских зеркала и микрорезонаторов для области частот от  $2000 \text{ cm}^{-1}$  до  $2500 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.3 Методика определения показателя преломления по спектрам пропускания

Существуют различные способы определения дисперсии показателя преломления [101, 102]. Если измерения проводятся в области прозрачности материала, там, где электронные или решеточные возбуждения отсутствуют, то наиболее простые и при этом имеющие высокую точность методы связаны с пропусканием света через образец. Например, из исследуемого материала изготавливается призма и измеряется угол наименьшего отклонения луча света, проходящего через нее. Другой способ, это изготавливается тонкая пластина с параллельными поверхностями, или вещество напыляется в виде эпитаксиального слоя на прозрачную для данного излучения подложку. И показатель преломления определяется в экстремумах интерференционных полос спектра пропускания.

При измерении показателя преломления в области частот с высоким поглощением, эксперименты становятся более трудоемкими. Так как интенсивность излучения, прошедшего через поглощающий образец, уменьшается экспоненциально с толщиной (согласно закону Ламберта-Бугера), то для его измерения толщину образца необходимо уменьшать до  $\sim \kappa^{-1}$ . Например, в случае междузонных переходов, когда частота излучения становится больше ширины запрещенной зоны, коэффициент поглощения резко возрастает до значений больших  $10^5 \text{ см}^{-1}$ , поэтому толщина пластинки должна быть  $< 0,1$  мкм, что достаточно трудно осуществить. В таких случаях, одним из удобных способов является измерение спектров отражения и дальнейший анализ при помощи соотношений Крамерса-Кронига. Стоит отметить, что сами соотношения записаны для бесконечного интервала интегрирования, и поэтому измерение отражения должно быть в достаточном для анализа диапазоне частот. Чем шире этот диапазон, тем точнее будет результат.

В данной работе дисперсия показателя преломления эпитаксиальных слоев твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) определялась по спектрам пропускания в области прозрачности материала для фотонов с энергией меньше  $E_g$ . Работа делилась на две части. В первой, исходя из условия возникновения экстремумов в спектрах пропускания тонких эпитаксиальных слоев, рассчитывались значения  $N$  в этих точках. Во второй части, полученная  $N(\omega)$  уточнялась путем сравнения экспериментальных и расчетных спектров. Для расчета спектров пропускания использовался метод матрицы переноса [103, 104]. Так как для данного диапазона частот поглощение на свободных носителях заряда мало, то им можно пренебречь, что позволило ограничиться расчетом только действительной части  $N$ .

### 3.3.1 Определение $N(\omega)$ в точках расположения максимумов спектра пропускания

Спектры пропускания эпитаксиальных слоев твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) измерялись при двух температурах 80 и 295 К. Измерения в спектральном диапазоне от 650 до 8000  $\text{см}^{-1}$  проводились на Фурье-спектрометре типа Vektor 22 (фирмы Bruker) с разрешением 2  $\text{см}^{-1}$ , а в диапазоне выше 11000  $\text{см}^{-1}$  на спектрофотометре Specord M40 с разрешением 4  $\text{см}^{-1}$ . Излучение падало на образцы нормально со стороны эпитаксиального слоя (Рис. 3.3). При комнатной температуре образцы помещались в кюветное отделение прибора в специальном держателе с диафрагмой, а при низкой температуре образцы крепились на хладопроводе азотного криостата. Для записи спектров сравнения вместо образца устанавливалась подложка из  $\text{BaF}_2$ .

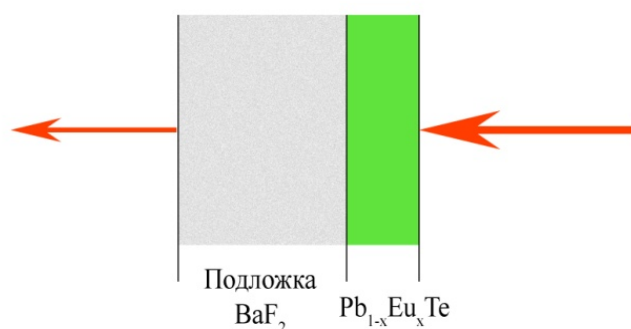


Рис. 3.3. Схема измерения спектров пропускания эпитаксиальных слоев  $\text{PbEuTe}$ , выращенных на подложке  $\text{BaF}_2$ .

При анализе спектров необходимо учитывать [94] отражение от границы раздела подложка  $\text{BaF}_2$  - воздух, поглощение в подложке, многолучевую интерференцию, возникающую внутри эпитаксиального слоя, а также рассеяние и поглощение в нем. Влияние границы раздела  $\text{BaF}_2$ -воздух учтено при записи опорного спектра с подложкой, поэтому при анализе ее можно не рассматривать. Поглощение в  $\text{BaF}_2$  существенно лишь в диапазоне частот  $k < 650 \text{ см}^{-1}$ , этот диапазон в данной работе не рассматривается. Рассеянием излучения в слое можно пренебречь, благодаря однородности материала, получаемого эпитаксиальным методом. Поглощение в эпитаксиальных слоях для  $x < 0,1$ , для энергий фотона, меньших  $E_g$ , из-за относительно низких концентраций носителей заряда незначительно. И, как показали холловские измерения, для составов  $x > 0,1$  материал становится диэлектрическим.

За счет многократного отражения внутри слоя на обеих границах с воздухом и  $\text{BaF}_2$ , образующиеся волны накладываются друг на друга (Рис. 3.4). Возникающая

многолучевая интерференция проявляется на спектре пропускания в виде последовательности максимумов и минимумов, положение которых определяется оптической толщиной слоя. Толщина изучаемых слоев была порядка длины волны в материале, поэтому интерференция может быть хорошо разрешена в спектре пропускания и интерференционные пики на нем сильно выражены. На Рис. 3.5 для наглядности приведен типичный спектр пропускания пленки, выращенной на прозрачной подложке.

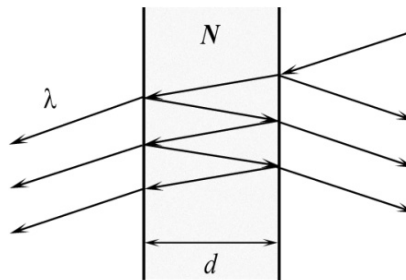


Рис. 3.4. Возникновение многолучевой интерференции в пленке.

При определении значений  $N$  в экстремальных точках спектра использовалось приближение плоской гармонической волны. Положение экстремумов определяется разностью фаз между двумя интерферирующими пучками. Это условие записывается следующим образом:

$$2Nd = m\lambda, \quad (3.5)$$

где  $N$  – показатель преломления материала,  $d$  – толщина эпитаксиального слоя,  $\lambda$  – длина волны излучения в вакууме,  $m$  – порядок интерференции. В уравнении (3.5) учтено, что излучение падает на образец нормально. Измерив  $\lambda$  в максимуме спектра пропускания и толщину слоя и определив порядок  $m$ , можно рассчитать значение  $N$  в выбранной точке спектра.

Для того чтобы определить  $m$ , был выбран следующий способ. С уменьшением частоты падающего излучения (вдали от края поглощения), изменение  $N$  уменьшается почти до постоянного асимптотического значения (Рис. 3.5). Тогда разница между показателями преломления, которые соответствуют двум крайним максимумам, будет минимальна, и их отношение приблизительно равным единице. Для каждого из этих максимумов можно записать равенство (3.5):

$$\begin{cases} 2N_m d = m\lambda_m, \\ 2N_{m+1} d = (m+1)\lambda_{m+1} \end{cases}, \quad (3.6)$$

где  $N_i$  – значение показателя преломления в  $i$ -ом максимуме,  $\lambda_i$  – измеренная длина волны  $i$ -ого максимума,  $m$  – порядок первого максимума. Поделив первое уравнение на второе в

выражение (3.6) и введя обозначение  $A = N_m/N_{m+1} * \lambda_{m+1}/\lambda_m \approx \lambda_{m+1}/\lambda_m$ , где учтено, что отношение  $N_m/N_{m+1} \rightarrow 1$  при малых энергиях фотона, можно получить выражение для порядка  $m$ :

$$m = \frac{A}{1-A}, \quad (3.7)$$

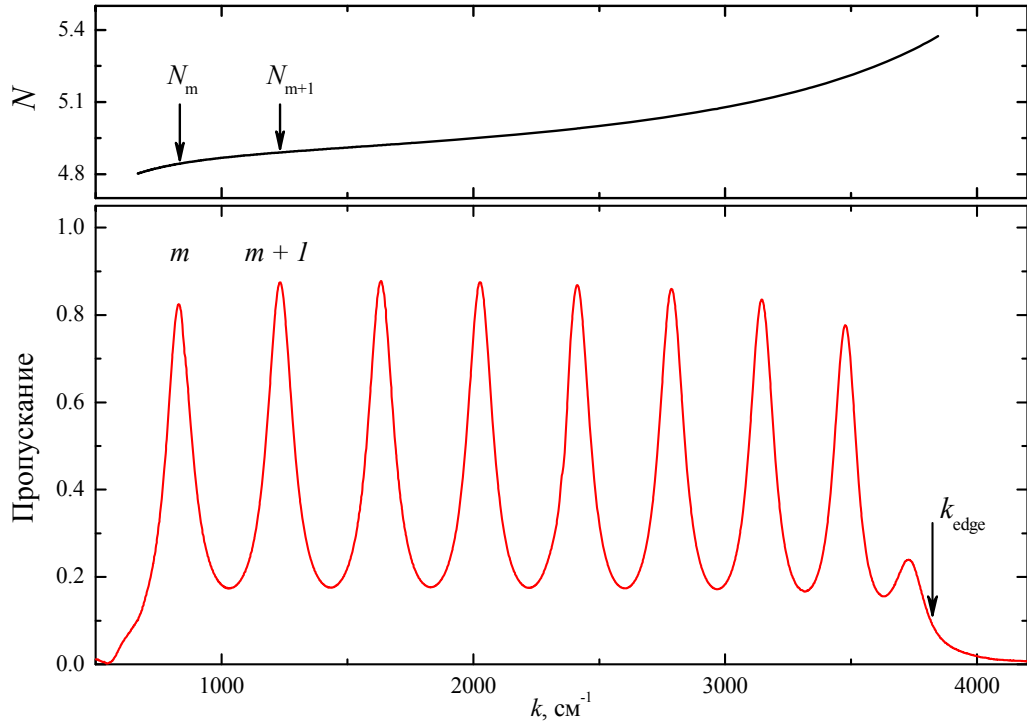


Рис. 3.5. Типичный спектр пропускания эпитаксиального слоя и соответствующая ему дисперсия показателя преломления материала.

Ошибка, возникающая при вычислении  $m$ , зависит от точности измерения положения максимума, которая составляет несколько обратных сантиметров, и от сделанного приближения для  $N$ . Точность приближения увеличивается с ростом толщины эпитаксиальной пленки (положение соседних максимумов сближается) и с увеличением состава  $x$  (край поглощения сдвигается в сторону больших значений волнового вектора и поэтому разность  $N$  для соседних максимумов становится меньше). Рассчитанные таким образом  $m$  в среднем отличались от целого числа на 0,1. Поэтому порядок интерференции определяется однозначно, и данный метод является хорошим способом измерения  $N$  для дискретного набора точек.

### 3.3.2 Метод матрицы переноса

Для расчета спектров пропускания использовался метод матрицы переноса. Теория матрицы переноса изложена в [103], а способы численных расчетов на ее основе в [104]. В

данном методе устанавливается соотношение между падающей  $E_i$ , отраженной  $E_r$  и прошедшей  $E_t$  волнами, посредством матрицы рассеяния  $S$ :

$$\begin{pmatrix} E_i \\ E_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_t \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3.8)$$

где  $S_{ij}$  – элементы матрицы  $S$ .

Матрица рассеяния  $S$  представляет собой суперпозицию матриц  $M_{ij}$  и  $D_j$ , соответственно описывающих изменение амплитуды и фазы падающей волны на каждой границе в структуре, где изменяется оптическая плотность (Рис. 3.6):

$$S = M_{01} \cdot D_1 \cdot M_{12} \cdot D_2 \dots D_{n-1} \cdot M_{n-1n}. \quad (3.9)$$

Матрицы  $M_{ij}$  и  $D_j$  имеют выражение:

$$M_{ij} = \frac{1}{t_{ij}} \begin{pmatrix} 1 & r_{ij} \\ r_{ij} & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.10)$$

$$D_j = \begin{pmatrix} e^{-\Delta\Phi_j} & 0 \\ 0 & e^{+\Delta\Phi_j} \end{pmatrix}, \text{ а } \Delta\Phi_j = \frac{2\pi N_j}{\lambda} \cos(\theta_j) d_j. \quad (3.11)$$

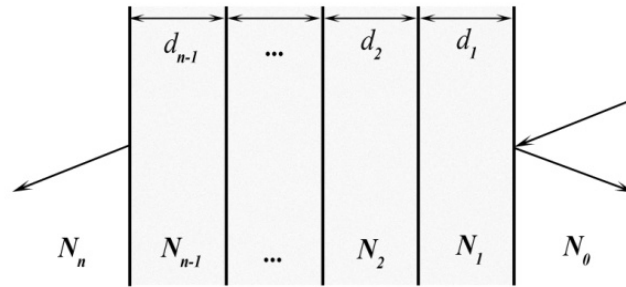


Рис. 3.6. Структура, состоящая из  $n - 1$  слоя с различными оптическими плотностями. Иллюстрация к методу матрицы переноса.

В выражениях (3.10) и (3.11)  $t_{ij}$  и  $r_{ij}$  обозначают пропускание и отражение при переходе луча из  $i$ -ого в  $j$ -тый слой, а  $d_j$  и  $\theta_j$  обозначают толщину и угол распространения луча относительно нормали  $j$ -ого слоя. Пропускание и отражение на каждой границе можно выразить по формулам Френеля для двух различных поляризаций:

$$t_{ij}^{\perp(\parallel)} = \frac{2N_i \cos \theta_i}{N_{i(j)} \cos \theta_i + N_{j(i)} \cos \theta_j}, \quad r_{ij}^{\perp(\parallel)} = \frac{N_{i(j)} \cos \theta_i - N_{j(i)} \cos \theta_j}{N_{i(j)} \cos \theta_i + N_{j(i)} \cos \theta_j}. \quad (3.12)$$

Пропускание ( $T_{np}$ ) и отражение ( $R_{omp}$ ) всей структуры выражаются следующими формулам:

$$T_{np} = \frac{Re(N_n)}{Re(N_0)} * \left| \frac{1}{S_{11}} \right|^2, \quad R_{omp} = \left| \frac{S_{21}}{S_{11}} \right|^2, \quad (3.13)$$

где  $N_0$  и  $N_n$  – показатели преломления материалов, расположенных до и после образца.



При проведении расчетов пропускания эпитаксиальных слоев необходимо учесть прохождение излучения из воздуха с  $N(\omega) = 1$  через эпитаксиальный слой с определяемой зависимостью  $N(\omega)$ , в подложку из  $\text{BaF}_2$ , для которого дисперсия  $N$  описывается выражением Селмейра третьего порядка. Зная толщину и показатель преломления слоя можно рассчитать элементы матрицы рассеяния и по ним определить коэффициенты пропускания и отражения эпитаксиального слоя.

Аналитическое выражение для  $N(\omega)$  можно найти путем аппроксимации дискретных значений  $N$  выражением Селмейра второго порядка (формула 3.2). Используя его удастся рассчитать спектр пропускания эпитаксиального слоя. Сравнивая расчетный и измеренный спектры можно уточнить полученное выражение  $N(\omega)$  если необходимо.

### 3.4 Спектры пропускания эпитаксиальных слоев твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$

На Рис. 3.7 показаны спектры пропускания эпитаксиального слоя  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $x = 0,059$ ) при температурах 80 и 295 К. На спектрах видна ярко выраженная последовательность интерференционных максимумов и минимумов. Геометрическая толщина данного образца составляла  $d = 2,24$  мкм. Его оптическая толщина ( $d \cdot N$ ) в рассматриваемом спектральном диапазоне (от 2 до 20 мкм) составляет по порядку величины от одной до половины длины волны излучения. Граница области пропускания при малых значениях волнового числа определяется краем поглощения в  $\text{BaF}_2$ , а при больших значениях - положением края запрещенной зоны твердого раствора, отмеченного на рисунке стрелкой  $k_{\text{edge}}$ . Как видно из рисунка, с увеличением температуры, для данного  $x$  край поглощения смещается в сторону больших энергий, для  $T = 80$  К  $k_{\text{edge}} = 3640$   $\text{см}^{-1}$ , а для  $T = 295$  К  $k_{\text{edge}} = 4160$   $\text{см}^{-1}$ .

Сплошной линией на рисунке изображен измеренный спектр, а кружочками - расчетный, полученный методом матрицы переноса. Как можно видеть из рисунка, расчетный спектр хорошо согласуется с экспериментальным. При этом, амплитуда пропускания расчетного спектра выше чем измеренного. Это связано с тем, что, во-первых, не измерялось поглощение в слое, оно хоть и мало вблизи  $E_g$ , но присутствует, и, во-вторых, была техническая трудность при записи опорного спектра, конструктивно не получалось точно позиционировать диафрагму на том же самом месте что и при записи спектра с образцом, особенно сильно это заметно при  $T = 80$  К. Так коэффициент пропускания в максимуме в области малых частот достигает наибольшего значения равного  $T_{np} = 0,98$  для расчетного спектра, а для измеренного и  $T_{np} \approx 0,95$  при 295 К, и  $T_{np} \approx 0,85$  при 80 К. При этом, положения экстремумов совпадают с достаточной точностью.

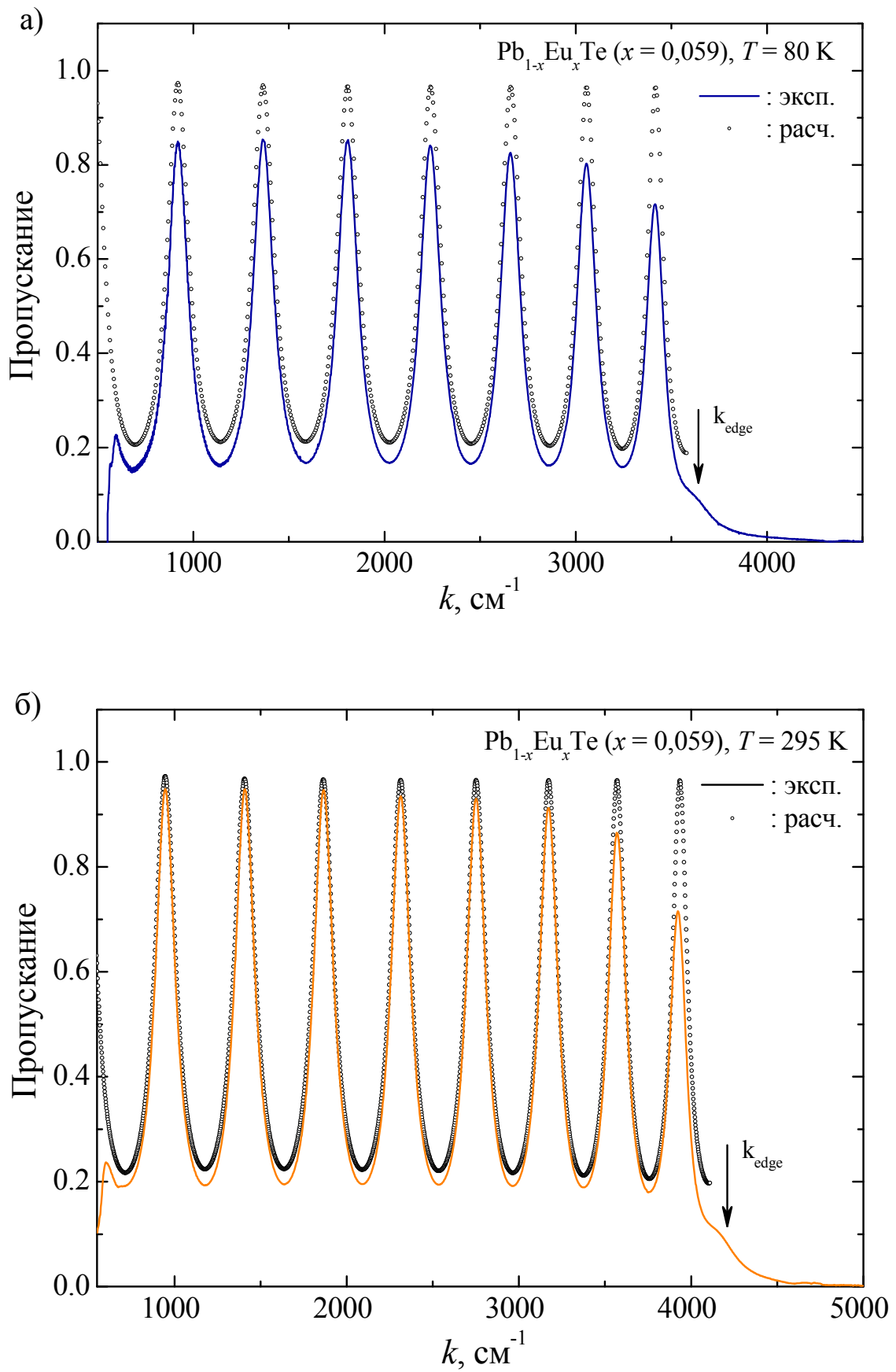


Рис. 3.7. Спектры пропускания эпитаксиального слоя твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $x = 5,9\%$ ) при температурах: а) 80 К, б) 295 К [105].

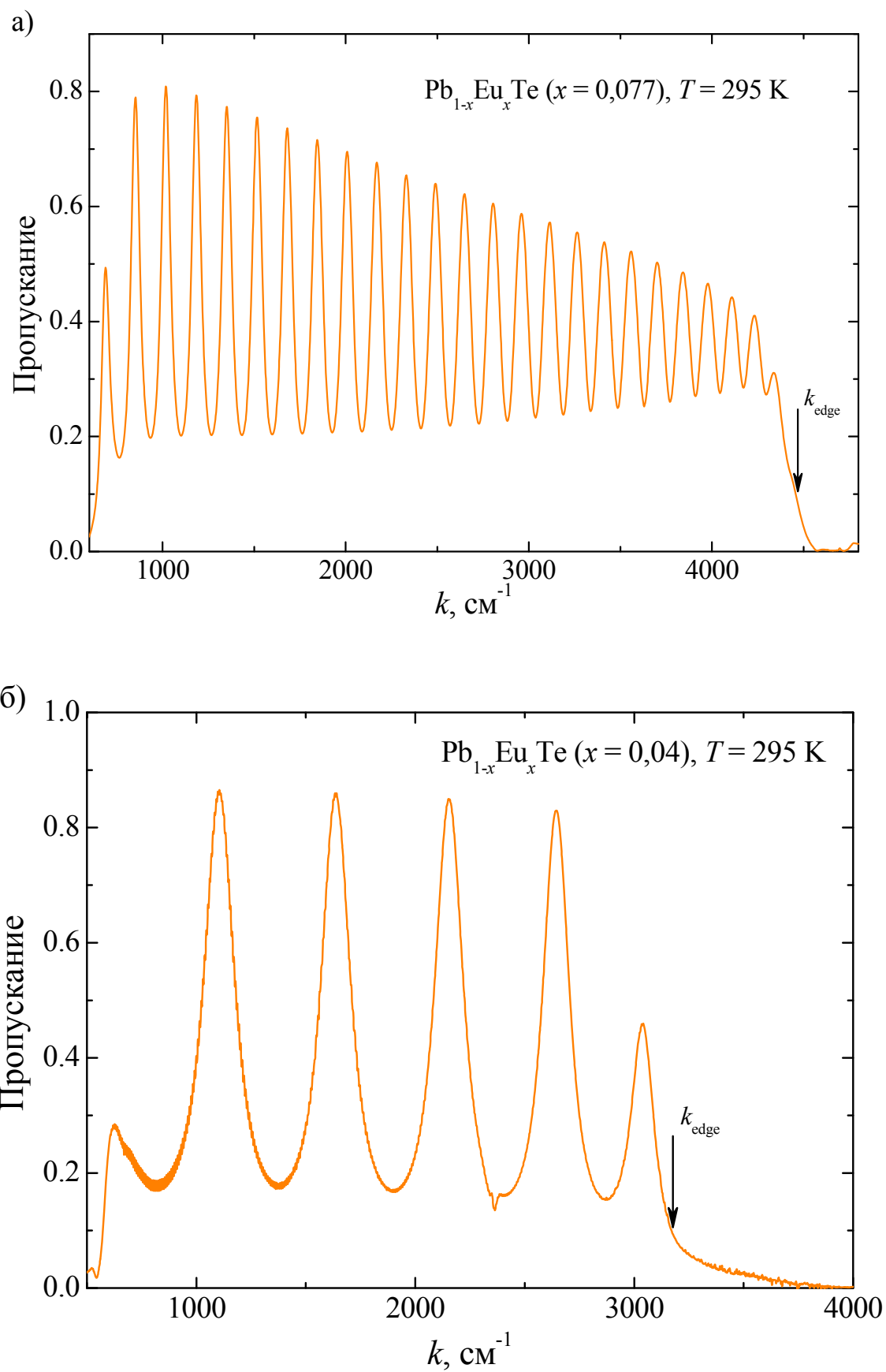


Рис. 3.8. Спектры пропускания эпитаксиальных слоев твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  а)  $x = 0,077$  и  $d = 6,4 \text{ мкм}$ , б)  $x = 0,04$  и  $d = 1,65 \text{ мкм}$ , и при  $T = 295 \text{ K}$ .

Чтобы оценить влияние толщины слоя на расстояние между экстремумами в спектрах, на Рис. 3.8 показаны измеренные при  $T = 295$  К спектры пропускания для двух слоев с разным содержанием Eu и толщинами: а)  $x = 0,077$  и  $d = 6,3$  мкм, б)  $x = 0,04$  и  $d = 1,7$  мкм. С увеличением состава  $x$  край поглощения смещается в сторону больших энергий с  $3180$   $\text{см}^{-1}$  до  $4470$   $\text{см}^{-1}$ . И чем больше толщина пленки, тем ближе расположены максимумы пропускания: а)  $\Delta k \approx 160$   $\text{см}^{-1}$ , б)  $\Delta k \approx 540$   $\text{см}^{-1}$ . Также следует отметить, что чем толще пленка, тем меньше пропускание на малых длинах волн, что связано с большим рассеянием проходящего излучения.

Спектр пропускания эпитаксиального слоя EuTe при  $T = 295$  К для  $k > 11000$   $\text{см}^{-1}$  представлен на Рис 3.9. Видно, что край поглощения сместился в видимую область спектра и равен  $17750$   $\text{см}^{-1}$ . Амплитуда максимумов пропускания небольшая, это связано с техническими трудностями установки образца в измерительную кювету.

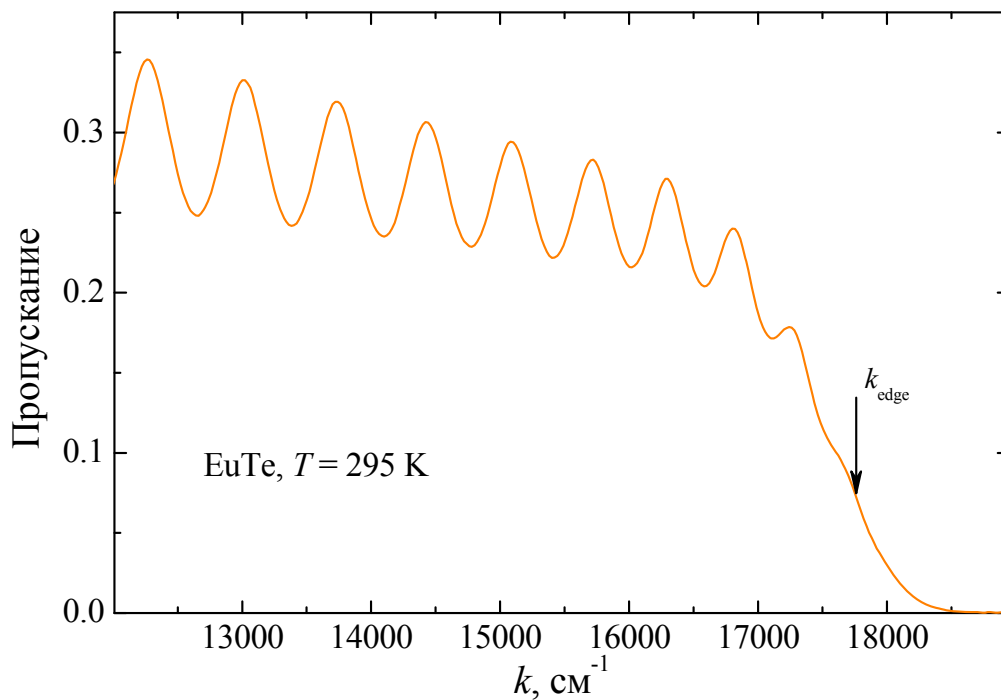


Рис. 3.9. Спектр пропускания эпитаксиального слоя бинарного соединения EuTe при  $T = 295$  К вблизи края поглощения.

По измеренным спектрам пропускания эпитаксиальных слоев, используя методику, описанную в пункте 3.3, можно определить дисперсию показателя преломления твердого раствора ниже края поглощения [105].

### 3.5 Изменение дисперсии показателя преломления и края поглощения твердого раствора в зависимости от состава и температуры

Дисперсия показателя преломления 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. 3.10 (а и б).

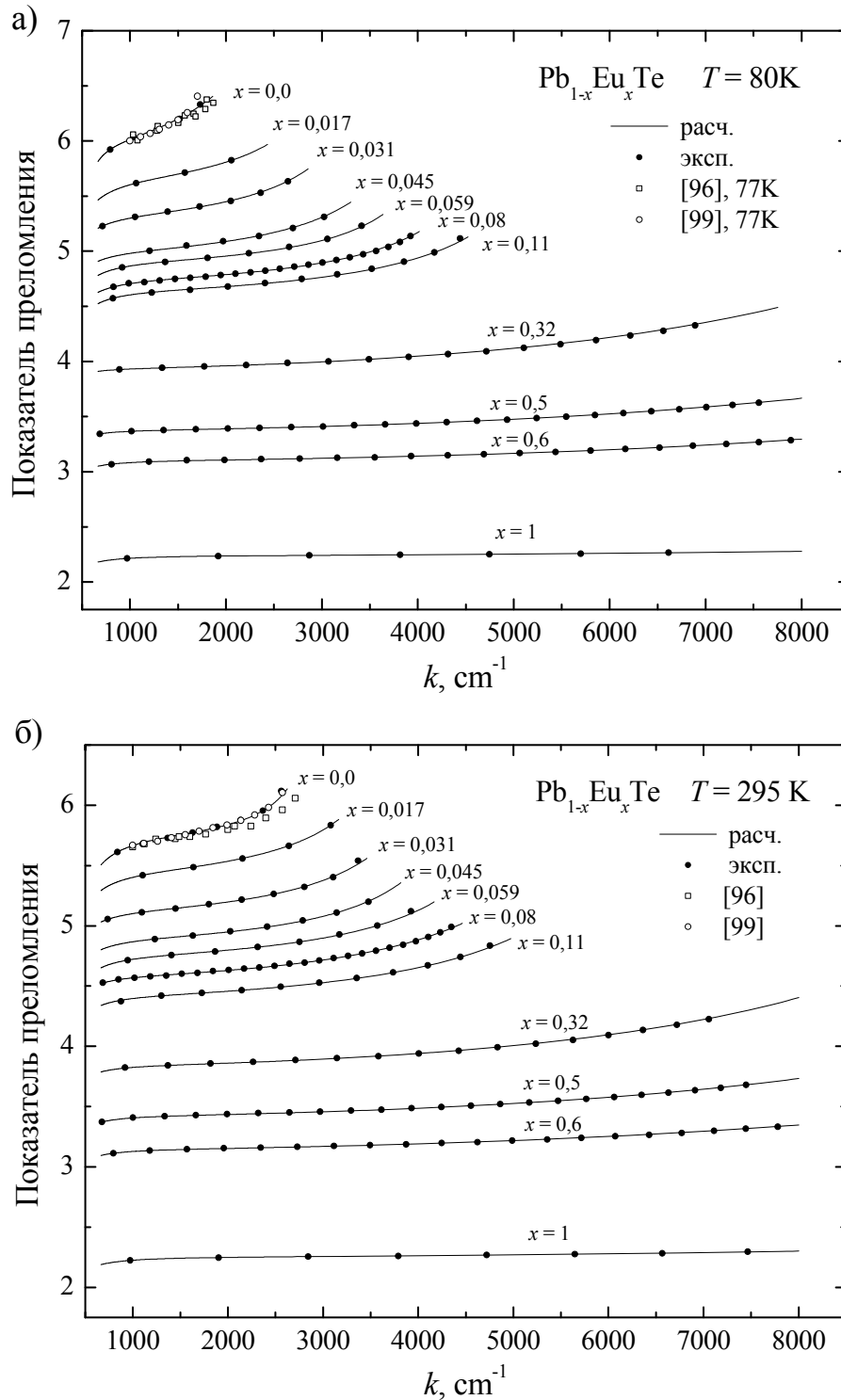


Рис. 3.10. Дисперсия показателя преломления твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) ниже края поглощения при температурах: а) 80 К, б) 295 К [105].

Сплошной линией показаны кривые, полученные методом подгонки, для которых значения коэффициентов Селмейра указаны в таблице 5. Точками на рисунках для сравнения и контроля показаны значения  $N$ , рассчитанные по максимумам измеренного спектра пропускания. Для примера расчет проводился следующим образом.

Зная положение двух крайних максимумов со стороны малых значений волнового числа (область наименьшего изменения  $N$  с изменением энергии падающего фотона), по формуле (3.7) можно приблизительно рассчитать порядок интерференции. Для спектра на Рис. 3.7а положение максимумов равно  $945$  и  $1410 \text{ см}^{-1}$ , тогда порядок интерференции для первого из них равен  $m = 2$  (значение полученное по формуле 3.5  $m = 2.03$ ), а следующего  $m = 3$ . Подставляя в выражение (3.4) для каждого максимума значение длины волны, на которой он расположен, его интерференционный порядок и толщину слоя, получаем набор значений  $N$ , описывающий дисперсионную кривую.

Таблица 5. Значения подгоночных коэффициентов в эмпирическом выражении Селмейра в приближении двух осцилляторов [105].

$x, \%$	$f_0$		$f_1$		$\lambda_1$		$f_2$		$\lambda_2$	
	80 К	295 К	80 К	295 К	80 К	295 К	80 К	295 К	80 К	295 К
0	26.2	31.35	9.6	1.75	10.4	10.6	3.0	29.0	500	2500
1.7	27.65	25.8	4.3	3.9	7.95	5.6	17.7	18.0	2000	2500
3.1	24.8	23.15	4.2	3.7	6.5	4.65	10.0	9.0	1900	2300
4.5	22.0	21.65	3.9	3.15	5.0	4.13	8.0	12.0	2000	3000
5.9	21.42	19.05	2.65	3.55	4.73	3.2	10.0	8.0	2000	2000
8	19.81	16.9	3.02	4.40	3.65	2.45	17.0	5.0	3500	2000
11.1	18.74	15.1	3.40	4.45	2.85	2.01	9.0	5.0	2000	1700
32	8.35	9.51	8.8	6.85	0.61	0.66	1.5	3.6	2000	2000
50	4.11	5.73	7.3	6.0	0.34	0.42	2.0	3.0	2000	2000
60	5.32	2.7	4.3	7.2	0.35	0.24	2.55	2.6	2000	2000
100	2.414	2.503	2.6	2.57	0.1	0.125	4.9	25	4500	20000

Как видно из рисунков, подгоночные значения по формуле Селмейра совпадают с рассчитанными значениями по максимумам спектра пропускания. 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  $N$  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 PbTe для сравнения на Рис.3.10 квадратиками и кружочками показаны значения показателя преломления, полученные в работах [96] и [99] при двух температурах 77 и 295 К. Данные с хорошей точностью совпадают друг с другом. Напрямую сравнить  $N$  для определенного состава трехкомпонентного раствора ( $0 < x < 1$ ) сложно по двум причинам. Во-первых, нет возможности абсолютно точно получить материал определенного состава, и, во-вторых, в литературе удалось найти измерения только для  $x < 0,06$  [99] и [100]. Но в-общем, можно отметить, что по форме и характеру изменения дисперсионных кривых для различных  $x$  измеренные зависимости совпадают для всех работ. Они имеют относительно быстрый спад  $N$  вблизи края поглощения и асимптотически спадают в области меньших значений волнового вектора.

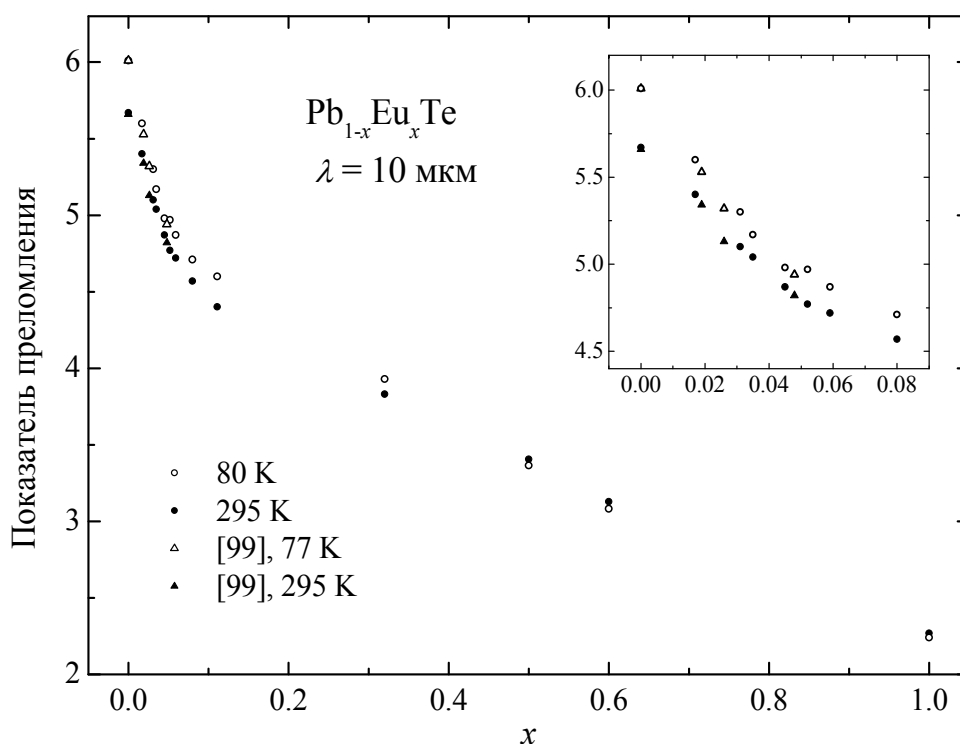


Рис. 3.11. Зависимость показателя преломления твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) от состава для  $\lambda = 10 \text{ мкм}$ , при температурах 80 и 295 К. На вставке показана расширенная область до  $x = 0,1$  [105].

Для более детального анализа изменения  $N$  с составом удобно построить зависимость  $N(x)$  на определенной длине волны. На Рис. 3.11 показана зависимость показателя преломления твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) от состава на длине

волны  $\lambda = 10$  мкм при температурах 80 и 295 К. Кружочками отмечены значения, полученные в данной работе, а треугольничками в работе [99] при температурах 77 и 295 К. Как видно на увеличенной части рисунка, для составов  $x < 0,1$  все значения в пределах погрешности укладываются на одну кривую. Такое же соответствие было получено для других значений длин волн.

Следует отметить результаты измерения  $N$  для EuTe. Этот материал быстро окисляется на воздухе, и поэтому на поверхности образуется диэлектрический слой из окислов европия, изменяющий оптическую толщину образца, что влияет на расчет значения  $N$  (чем больше толщина слоя, тем меньше  $N$  при прочих равных условиях). В различных источниках приводимые значения показателя преломления немного варьируются. Так в ранней работе [41] он равняется  $N = 2,43$  при  $\lambda = 5$  мкм при  $T = 295$  К. В работе [106] ввиду малости изменения  $N(\text{EuTe})$  в средней ИК области спектра, вдали от края поглощения, его принимают за константу, равную 2,3 при  $T = 295$  К. Причем в более поздней работе тех же авторов он был немного подкорректирован в меньшую сторону  $N = 2,29$  [30]. В настоящей работе было получено значение  $N = 2,25$  для  $\lambda = 5$  мкм и  $N = 2,22$  для  $\lambda = 10$  мкм при  $T = 295$  К.

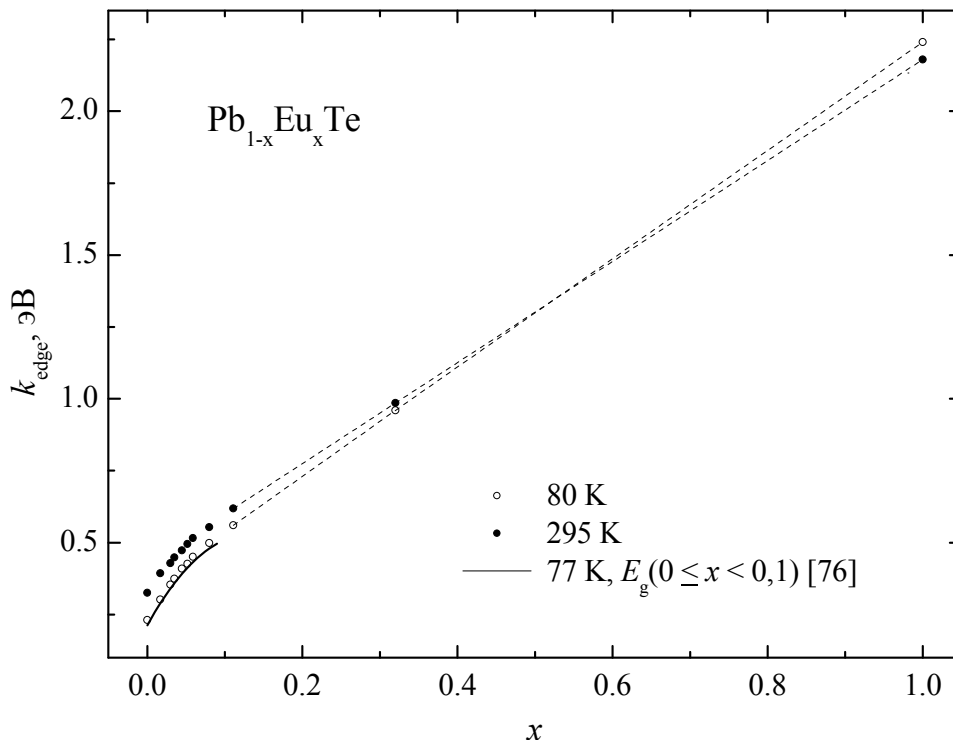


Рис. 3.12. Зависимость края поглощения твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) от состава при температурах 80 и 295 К [105].

Значение  $N$  нелинейно убывает с ростом  $x$  и в области  $x \approx 0,1$  где  $N \approx 4,5$  скорость изменения показателя преломления резко уменьшается. С повышением температуры



$N(\text{PbTe})$  уменьшается, а  $N(\text{EuTe})$  увеличивается, поэтому кривые, описывающие показатель преломления тройного раствора на их основе для 80 и 295 К, имеют точку пересечения в области  $x \sim 0,5$ . Такое поведение  $N$  согласуется с изменением  $E_g$  твердого раствора в зависимости от состава.

Величину  $E_g$  с хорошей точностью можно соотнести с  $k_{\text{edge}}$ , который определялся на уровне пропускания материала в десять процентов. На Рис. 3.12 показана зависимость значения  $k_{\text{edge}}$  твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) от состава  $x$  для двух температур. Кружочками отмечены измерения при 80 К, а точками - при 295 К. Сплошной линией показана зависимость  $E_g(x)$  для  $0 \leq x < 0,1$ , определенная по спектрам фотолюминисценции при 77 К. Как видно из рисунка, кривая  $E_g(x)$  лежит чуть ниже кривой  $k_{\text{edge}}(x)$ , и они совпадают по форме. Для эпитаксиального слоя  $\text{EuTe}$  нами было получено значение  $k_{\text{edge}} = 2,2$  эВ при  $T = 295$  К и  $k_{\text{edge}} = 2,24$  эВ при  $T = 80$  К, и значение  $dk_{\text{edge}}/dT = -0,19$  мэВ/К. В работе [78] значение  $k_{\text{edge}} = 2,25$  эВ при  $T = 1,7$  К. Значение  $E_g$ , измеренное также оптическим методом в ранней работе [56], равняется 2,0 эВ при  $T = 295$  К, а  $dE_g/dT = -0,18$  мэВ/К.

Известно, что изменение  $N$  обратно пропорционально изменению  $E_g$  материала (закон Мосса). С увеличением состава тройного раствора ширина запрещенной зоны нелинейно увеличивается и, также как для  $N$ , ее скорость изменения в области  $x = 0,1$  уменьшается, что видно из Рис. 3.12. Для  $\text{PbTe}$  с увеличением температуры  $E_g$  увеличивается, а для  $\text{EuTe}$  уменьшается. Поэтому кривые  $k_{\text{edge}}(x)$ , также как и кривые  $N(x)$ , измеренные при разных температурах, имеют точку пересечения. Для удобства последние три точки для больших значений  $x$  на Рис. 3.12 соединены пунктирными линиями. Таким образом, можно приблизительно определить положение точки пересечения кривых, измеренных при 80 и 295 К. По таким оценкам получается, что она лежит в области  $x \sim 0,5$ .

## Глава 4. Брэгговские зеркала и микрорезонаторы для средней инфракрасной области спектра

### 4.1. Методика построения брэгговских зеркал

Брэгговское зеркало или по-другому распределенный брэгговский отражатель, представляет собой многослойную структуру, в которой последовательно чередуются четвертьволновые слои из двух материалов с разными значениями показателя преломления  $N_1$  и  $N_2$  (Рис 4.1), образующих один период. Выбирая определенным образом толщину слоев, за счет интерференционных эффектов, можно добиться чтобы в спектрах пропускания (отражения) появлялась область высокого отражения (пропускания), называемая стоп-зоной. Общая теория такого эффекта и построения подобных структур описана в [103].

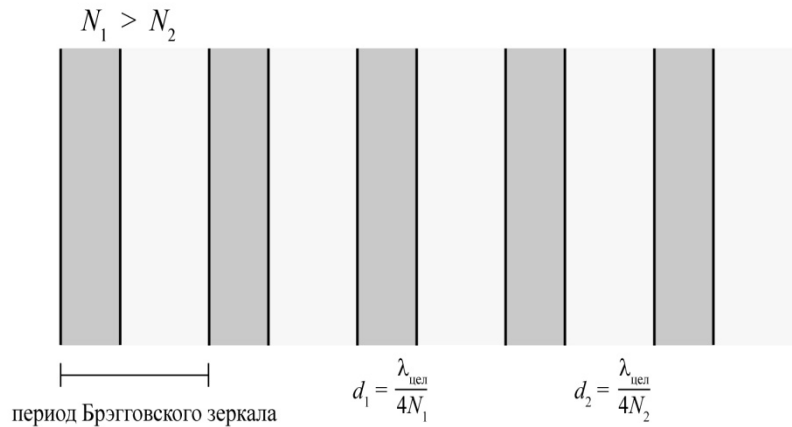


Рис. 4.1. Схематичное изображение Брэгговского зеркала с периодом из двух слоев с показателями преломления  $N_1$  и  $N_2$ .

На Рис. 4.2 показан типичный спектр пропускания брэгговского зеркала состоящего из четырех пар слоев с показателями преломления в паре  $N_1 = 5$ ,  $N_2 = 2$ . Видно, что в области частот от 1400 до 2600  $\text{см}^{-1}$  расположена зона высокого отражения (стоп-зона). Центр стоп-зоны определяется целевой длиной волны излучения ( $\lambda_{\text{цел}}$ ), на которую настраивается зеркало. В этой же точке достигается максимальное отражение. В зависимости от  $\lambda_{\text{цел}}$  рассчитывается толщина слоев  $d$ . Если излучение падает нормально, то  $d = \lambda_{\text{цел}}/4N$  (так называемые четвертьволновые брэгговские зеркала). Ширина стоп-зоны ( $\Delta k_{\text{сз}}$ ) и максимальное значение отражения зависят от целевой длины волны излучения, оптического контраста ( $C$ ) материалов в периоде и количества периодов в зеркале [107, 108].

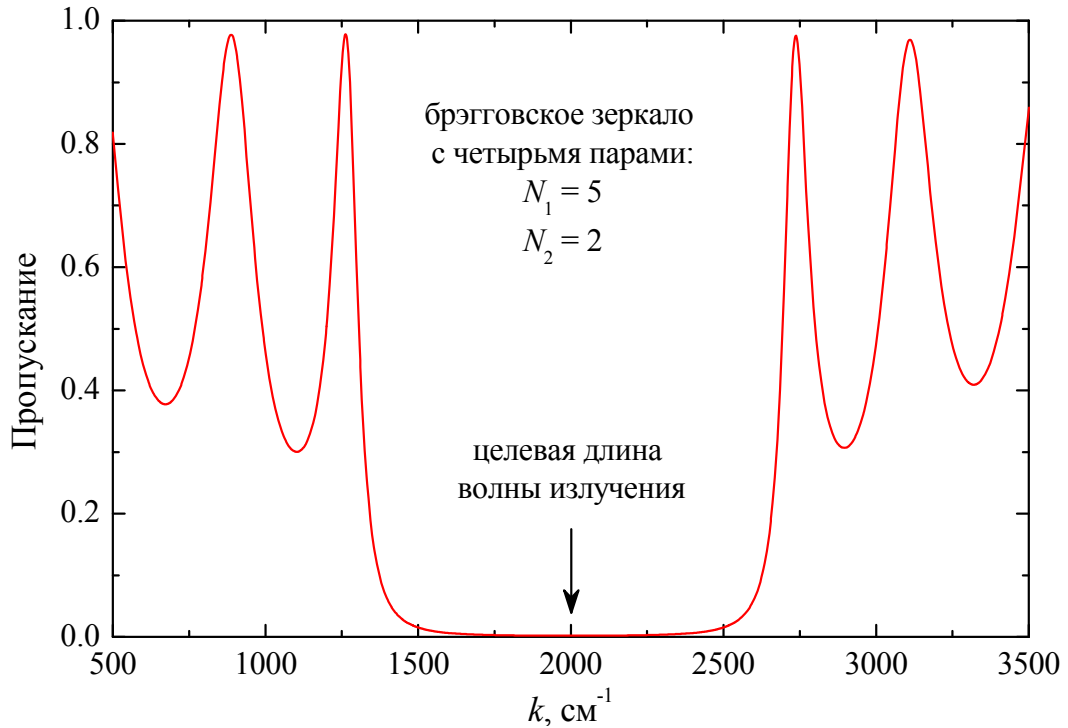


Рис. 4.2. Спектр пропускания брэгговского зеркала с четырьмя четвертьволновыми парами с показателями преломления  $N_1 = 5$ ,  $N_2 = 2$ .

Отражение для целевой длины волны излучения приблизительно можно описать следующей формулой [106]:

$$R = \left[ \frac{N_0(N_2)^{2n} - N_s(N_1)^{2n}}{N_0(N_2)^{2n} + N_s(N_1)^{2n}} \right]^2, \quad (4.1)$$

где  $N_1$ ,  $N_2$  – показатели преломления слоев, составляющих одну пару,  $N_0$ ,  $N_s$  – показатели преломления сред соответственно перед и после структуры,  $n$  - количество периодов в структуре.

Ширина стоп-зоны в длинах волн и волновых числах выражается как [108]:

$$\Delta \frac{1}{\lambda} = \frac{4}{\pi \lambda_{\text{цел}}} \sin^{-1} \left( \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2} \right), \quad (4.2a)$$

$$\Delta k = \frac{\pi}{4} k_{\text{цел}} \sin \left( \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2} \right). \quad (4.2b)$$

Для того чтобы рассчитать полный спектр пропускания или отражения брэгговского зеркала можно воспользоваться приближенной формулой для излучения, распространяющегося перпендикулярно слоям:

$$R = \exp \left( -i \frac{2\pi}{\Lambda} (z - z_{12}) \right) \frac{-\kappa \sinh(\Gamma l)}{\Gamma \cosh(\Gamma l) - i \delta \sinh(\Gamma l)}, \quad (4.3)$$

где  $\Lambda = d_1 + d_2$ ,  $\kappa = 2(N_1 - N_2)/\lambda$ ,  $\Gamma = \sqrt{\kappa^2 - \delta^2}$ ,  $\delta = N' 2\pi/\lambda + i\alpha - \pi/\Lambda$ ,  $N'$  определяется из выражения  $\Lambda N' = d_1 N_1 - d_2 N_2$ ,  $z$  – это координата в направлении

распространения излучения,  $z_{12}$  – определяет положение одной из границ. Данное уравнение дает правильный результат только, когда разница между  $N_1$  и  $N_2$  незначительна, и оно не учитывает границы раздела между структурой и внешней средой. Поэтому более удобным способом является численный расчет на основе метода матрицы переноса.

Используя данный метод, проведем анализ изменения спектров пропускания многослойных структур в зависимости от различных параметров (материал слоев, толщина и количество). Так, с увеличением количества четвертьволновых пар в зеркале пропускание в стоп-зоне уменьшается. Для наглядности возьмем значения показателей преломления для слоев в периоде равные  $N_1 = 3$ ,  $N_2 = 2$ , и независимые от длины волны излучения. На Рис. 4.3 показаны спектры пропускания зеркал с количеством периодов: 1; 3; 5; 7 и 14. Целевая длина волны для всех структур одинаковая и равна  $\lambda_{\text{цел}} = 4$  мкм ( $2500 \text{ см}^{-1}$ ). Как видно, при таком оптическом контрасте стоп-зона становится явно выраженной только при количестве периодов более трех. А величина коэффициента отражения приближается к единице, начиная с семи периодов.

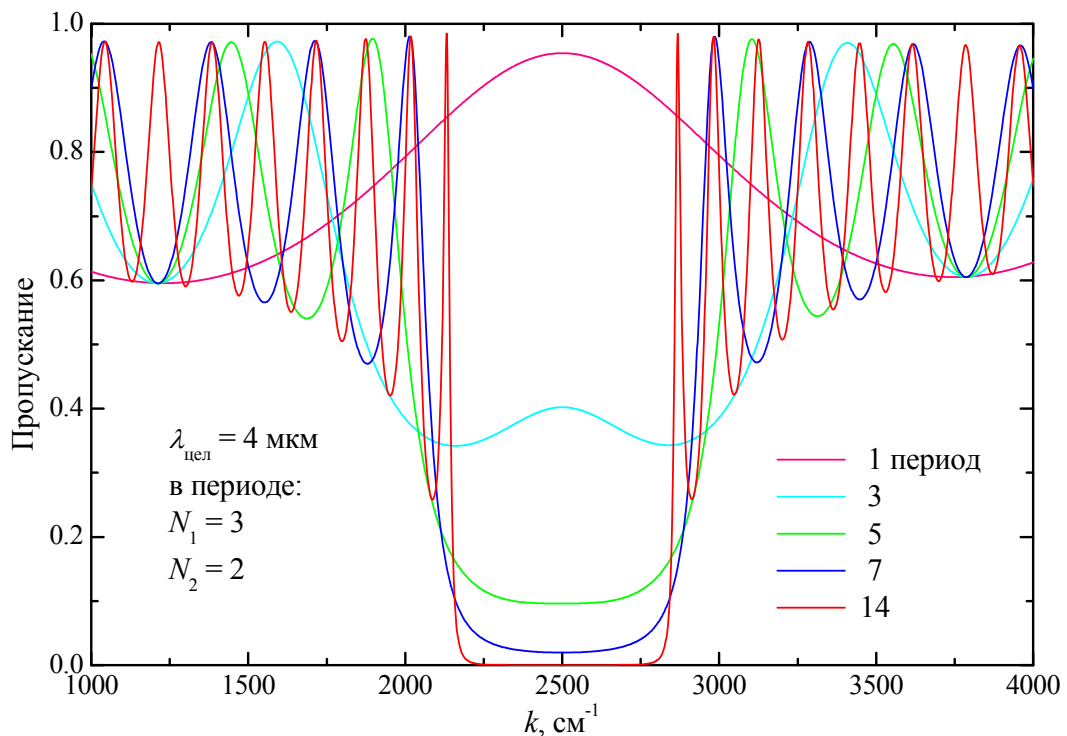


Рис. 4.3. Рассчитанные спектры пропускания брэгговских зеркал с различным количеством периодов. Показатель преломления в периоде не зависит от частоты и равен для слоев:  $N_1 = 3$ ,  $N_2 = 2$ .

Чем больше целевая длина волны излучения, тем уже стоп-зона. Это хорошо видно на Рис. 4.4. На нем показаны расчетные спектры брэгговских зеркал для трех целевых волн  $2000, 6000$  и  $10000 \text{ см}^{-1}$  ( $5, 1,66$  и  $1$  мкм). В расчетах использовалось, что в периоде

$N_1 = 3$  и  $N_2 = 2$ , и всего периодов 15. Такое число использовалось, чтобы заведомо получить отражение в центре зоны, близкое к единице. Чтобы иметь более детальное представление, как изменяется ширина стоп-зоны от  $\lambda_{\text{цел}}$ , на Рис. 4.5 построены зависимости  $\Delta k_{\text{сз}}$  от значения  $\lambda_{\text{цел}}$  в обратных сантиметрах.

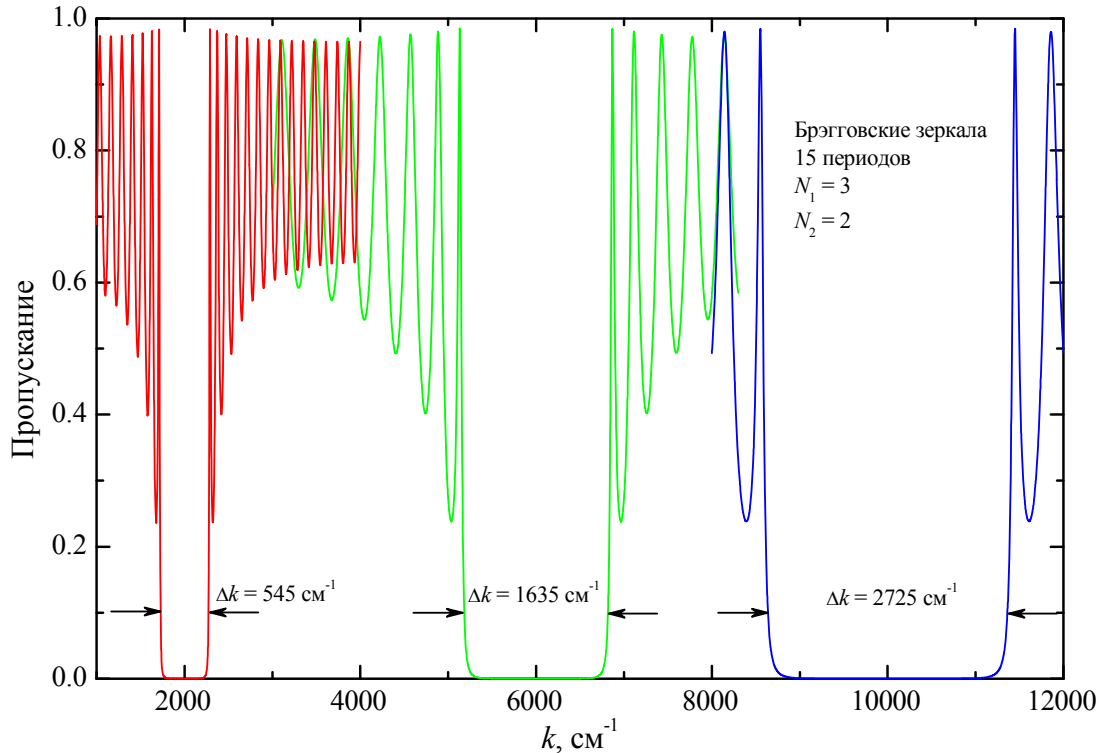


Рис. 4.4. Рассчитанные спектры пропускания брэгговских зеркал на различную целевую длину волны излучения. Показатель преломления в периоде не зависит от частоты и равен для слоев:  $N_1 = 3$ ,  $N_2 = 2$ .

Расчеты проводились для зеркал с тремя оптическими контрастами в периоде:  $N_1 = 3/N_2 = 2$ ;  $4/2$ ;  $5/2$ . Ширина стоп-зоны  $\Delta k_{\text{сз}}$  измерялась на высоте пропускания, равной  $T_{\text{пр}} = 0.1$ . Зависимость  $\Delta k_{\text{сз}}$  от  $\lambda_{\text{цел}}$  является линейной. С увеличением контраста ширина зоны увеличивается, линейная зависимость остается, а угол наклона изменяется. Чем больше оптический контраст, тем быстрее зона уменьшается с увеличением  $\lambda_{\text{цел}}$  в мкм (с уменьшением в  $\text{см}^{-1}$ ).

Зависимость ширины стоп-зоны от оптического контраста показана на Рис. 4.6. По оси абсцисс отложен относительный оптический контраст, выражающийся формулой  $C = (N_1 - N_2)/(N_1 + N_2)$ . Для наглядности сопоставления на верхней оси абсцисс показаны соответствующие оптическому контрасту значения  $N_1$ , значение  $N_2$  было постоянным и равнялось 2. По оси ординат показаны пропускание зеркала на целевой длине волны (с левой стороны) и ширина стоп-зоны (с правой).

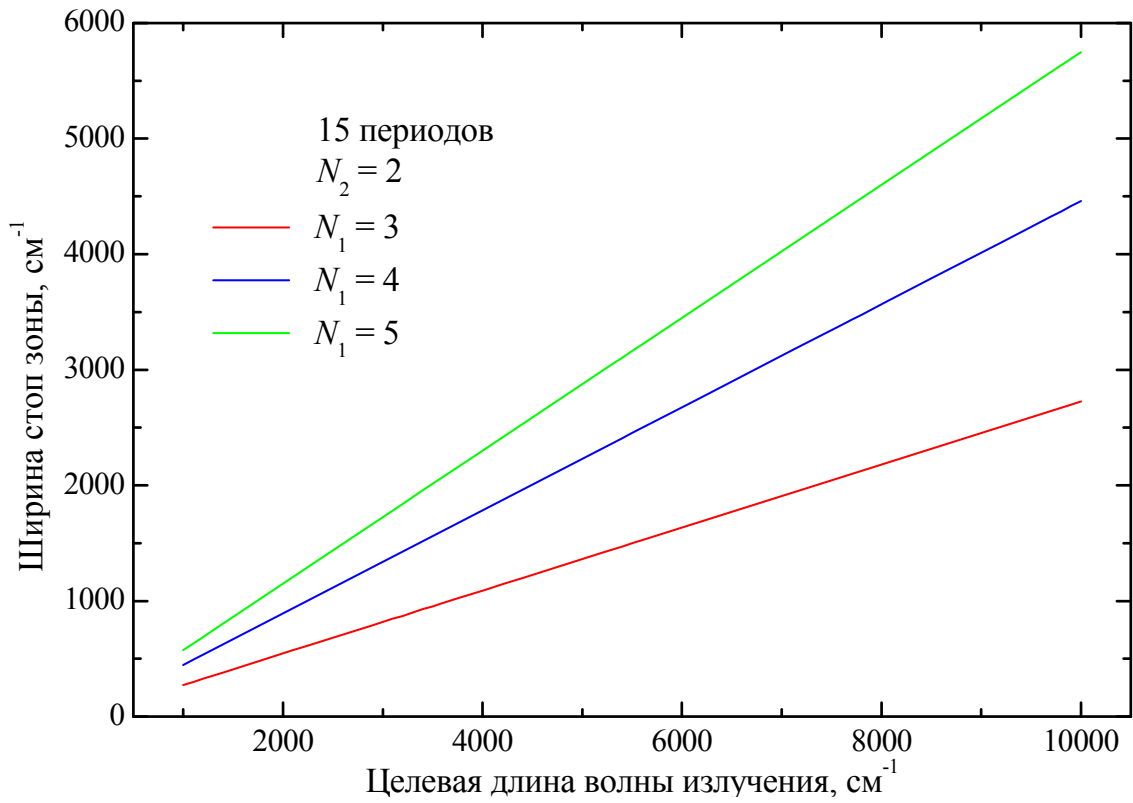


Рис. 4.5. Зависимость ширины стоп-зоны брэгговского зеркала от целевой длины волны излучения для трех различных значений оптического контраста в периоде.

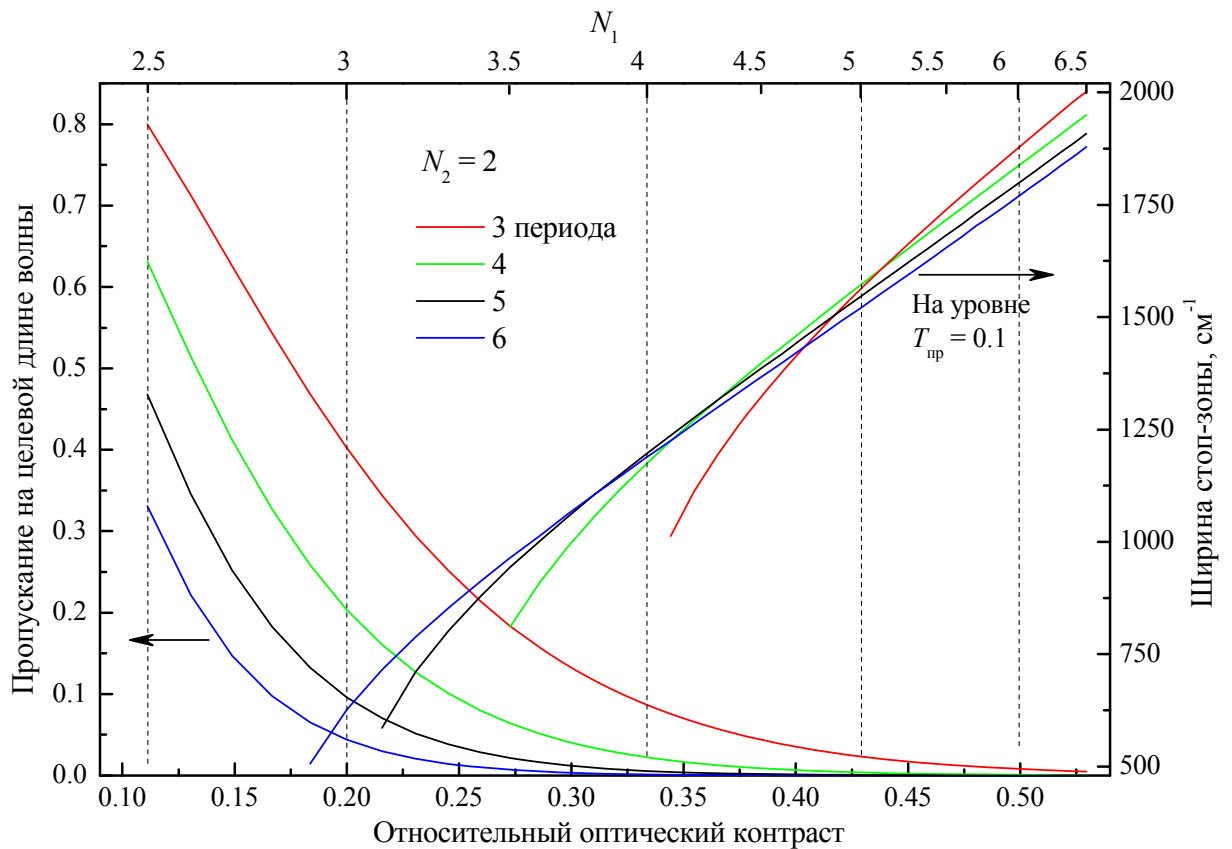


Рис. 4.6. Зависимость пропускания на целевой длине волны излучения и ширины стоп-зоны зеркала от оптического контраста в четвертьволновой паре.

Ширина стоп-зоны с увеличением  $C$  увеличивается линейно, если пропускание зеркала на целевой длине меньше 0,1 и близко к нулю. Но с уменьшением  $C$  требуется все больше и больше периодов, чтобы достиглось это условие. Поэтому при постоянном количестве периодов пропускание зеркала начинает увеличиваться и стоп-зона быстрее сужается и зависимость  $\Delta k_{c3}(C)$  для малых  $C$  нелинейная. Также из рисунка можно видеть, что чем меньше периодов в зеркале, тем быстрее увеличивается ширина зоны с увеличением оптического контраста. Что касается пропускания зеркала, то, как и следовало ожидать, чем больше оптический контраст, тем больше становится отражение.

Подводя итог, можно сказать, что основными характеристиками брэгговских зеркал являются: целевая длина волны излучения  $\lambda_{\text{цел}}$ , ширина стоп-зоны и величина коэффициента отражения в ней:

- целевая длина волны излучения выбирается в зависимости от необходимой задачи и определяется толщинами четвертьволновых пар зеркала;
- ширина стоп-зоны тем больше, чем меньше  $\lambda_{\text{цел}}$  и выше оптический контраст.
- отражение в центре стоп-зоны тем выше, чем выше оптический контраст в паре (определяется  $N$  материалов) и больше таких пар в зеркале;

Эти выводы имеют важное значение при разработке микрорезонаторов на основе брэгговских зеркал.

#### 4.2. Микрорезонатор на основе брэгговских зеркал

Два брэгговских зеркала, настроенные на одну и ту же целевую длину волны излучения (для достижения максимального эффекта) и разнесенные друг относительно друга на определенное расстояние, образуют резонатор Фабри-Перо. Для дальнейшего удобства описания будем называть область между зеркалами активной областью (показатель преломления материала активной области обозначим  $N_a$ ). Схематическое изображение микрорезонатора показано на Рис. 4.7. Благодаря многократному отражению излучения между зеркалами, образуются стоячие волны или продольные моды резонатора. В плоскопараллельных резонаторах поддерживаются только те моды, для которых расстояние между зеркалами (длина резонатора  $d_a$ ) кратно половине длины волны излучения  $d_a = m\lambda/2$ . При этом ширина стоп-зоны спектра пропускания структуры и целевая длина волны излучения такие же, как и для зеркал, из которых она состоит. Но, в отличие от зеркал, в стоп-зоне микрорезонатора появляется некоторый дискретный набор максимумов пропускания.

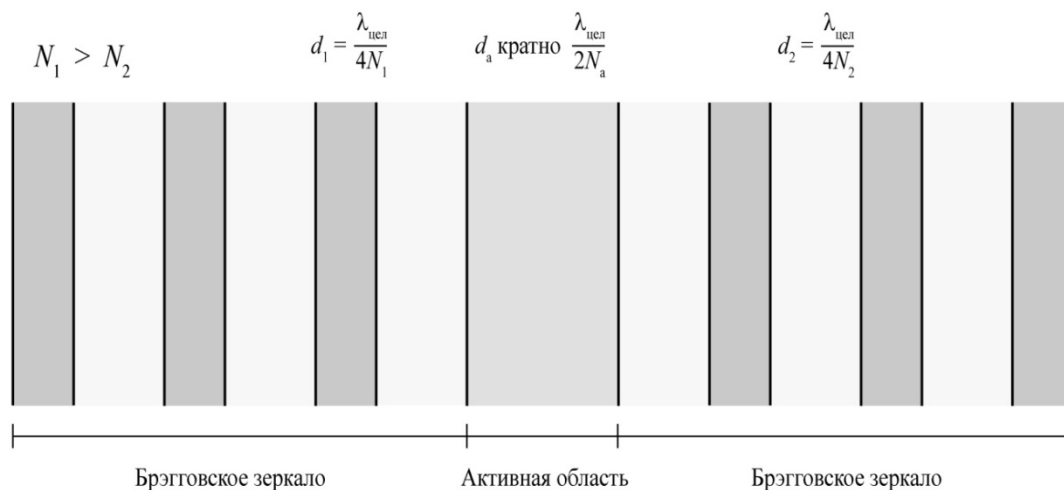


Рис. 4.7. Схематическое изображение микрорезонатора, состоящего из двух брэгговских зеркал и активной области между ними.

Типичный спектр пропускания микрорезонатора с  $\lambda_{\text{цел}} = 5$  мкм показан на Рис. 4.8. Зеркала резонатора состоят из трех четвертьволновых пар с показателями преломления в паре равными  $N_1 = 5$ ,  $N_2 = 2$  и длиной резонатора  $d_a$ , равной двум  $\lambda_{\text{цел}}$  в материале. Как видно из рисунка, в стоп-зоне наблюдаются три резонанса пропускания, имеющие различную ширину на полувысоте (указаны стрелками над каждым резонансом). Положение, количество и добротность резонансов определяются шириной резонатора и коэффициентом отражения зеркал.

Изменение спектров пропускания микрорезонатора с целевой длиной волны излучения  $\lambda_{\text{цел}} = 5$  мкм ( $2000 \text{ см}^{-1}$ ) в зависимости от  $d_a$  показано на трехмерном Рис. 4.9. Спектры рассчитывались методом матрицы переноса. В плоскости рисунка расположены значения волнового вектора и ширины активной области, которая приведена в длинах целевой волны излучения в материале  $\lambda_{\text{цел}}/N_a$ . Величина пропускания отображается перпендикулярно плоскости рисунка и показана различными цветами, соотношение цвета и  $T_{\text{пр}}$  приведено на шкале с правой стороны рисунка. Для расчета, значения  $N_1$ ,  $N_2$  и  $N_a$  были выбраны, соответствующие материалам:  $N_1$  -  $\text{Pb}_{0,94}\text{Eu}_{0,06}\text{Te}$ ,  $N_2$  –  $\text{EuTe}$  и  $N_a$  –  $\text{PbTe}$ .

Из рисунка видно, что с увеличением  $d_a$  количество резонансов постепенно увеличивается (межмодовое расстояние уменьшается) и их положение плавно изменяется. В центре стоп-зоны, на целевой длине волны излучения, максимум пропускания будет располагаться только тогда, когда  $d_a$  кратно половине  $\lambda_{\text{цел}}/N_a$ , т.е. моды резонатора будут формироваться излучением, на которое настраиваются брэгговские зеркала. Так для двух  $\lambda_{\text{цел}}/N_a$  (на рисунке показано пунктирной кривой) максимум расположен на  $\lambda_{\text{цел}}$  и в



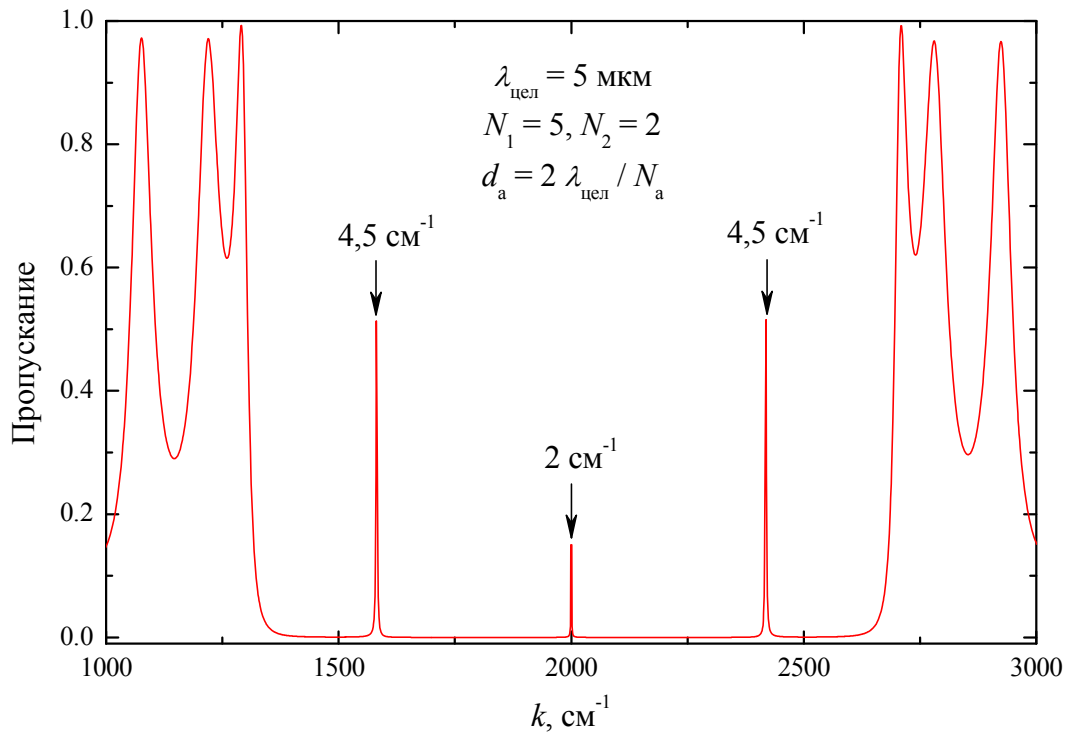


Рис. 4.8. Спектр пропускания микрорезонатора с  $d_a = 2 \lambda_{\text{цел}} / N_a$ , тремя четвертьволновыми парами в зеркалах и с показателями преломления в паре равными  $N_1 = 5, N_2 = 2$ .

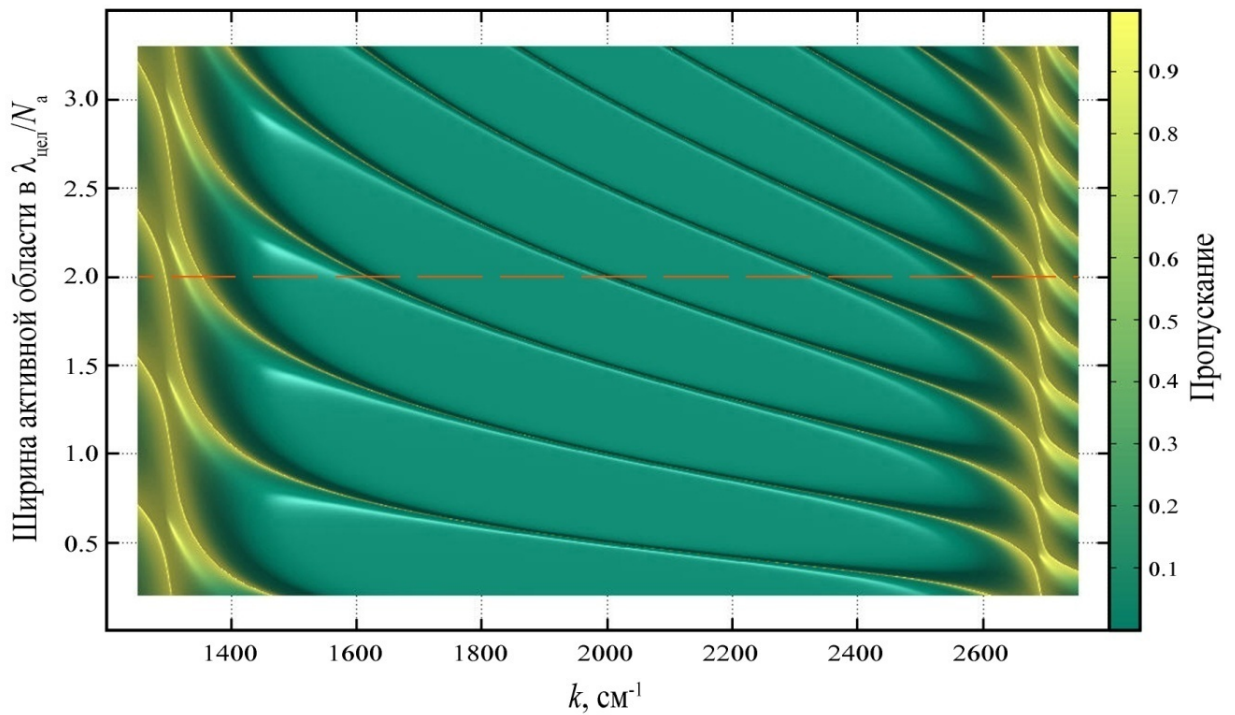


Рис. 4.9. Расчитанные зависимости спектров пропускания микрорезонаторов с трех-периодными Брэгговскими зеркалами на  $\lambda_{\text{цел}} = 5 \text{ мкм}$  для различной ширины активной области.

спектре присутствуют всего три резонанса, что согласуется с рис. 4.8. А для  $d_a = 0,5 \lambda_{цел}/N_a$  будет один резонанс. В остальных случаях, максимумы будут плавно перемещаться по всей стоп-зоне, т.е. моды резонатора ( $m\lambda/2N$ ) определяются излучением с другой длиной волны.

Расстояние между модами резонатора Фабри-Перо выражается формулами:

$$\Delta\nu = \frac{c}{2d_a N_a}, \quad 4.1a$$

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2d_a N_a}, \quad 4.1б$$

$$\Delta k = \frac{1}{2d_a N_a}, \quad 4.1в$$

где  $\nu$ ,  $\lambda$ ,  $k$  – частота, длина и волновое число излучения, а  $c$  – скорость света. Таким образом видно, что расстояние между модами тем больше чем меньше длина резонатора  $d_a$  и показатель преломления материала  $N_a$ , расположенного в нем. В данном случае можно провести аналогию со спектрами пропускания пленок, изучаемых в главе 3 Рис. 3.5. Чем тоньше пленка и чем меньше ее показатель преломления, тем дальше разнесены ее интерференционные максимумы. Как изменяется расстояние между модами в зависимости от  $d_a$ , хорошо видно из Рис. 4.9.

Количество резонансов, видимых в стоп-зоне при фиксированных значениях  $d_a$  и  $N_a$ , зависит от ее ширины, т.е. от оптического контраста в периоде брэгговского зеркала. Это проиллюстрировано на Рис. 4.10, на котором для сравнения показаны рассчитанные спектры пропускания для двух микрорезонаторов с одинаковой длиной активной области равной  $d_a = 2 \lambda_{цел}/N_a$ , но разным оптическим контрастом в периоде и количеством периодов. Красной линией показан спектр для резонатора с  $N_1/N_2 = 5/2$  с 3 периодами, а синей с  $N_1/N_2 = 2,5/2$  с 12 периодами. Количество периодов было подобрано так, чтобы зеркала при разных оптических контрастах имели приблизительно одинаковую величину отражения в центре стоп-зоны.

Для наглядности пунктирной линией на рисунке показано пропускание трехпериодного зеркала с  $N_1/N_2 = 5/2$ . Видно, что ширина стоп-зоны совпадает с длиной резонатора, который составлен на его основе. Она равняется  $\Delta k_{сз} = 1700 \text{ см}^{-1}$ , а для резонатора с  $N_1/N_2 = 2,5/2$   $\Delta k_{сз} = 450 \text{ см}^{-1}$ . Расстояние между модами при таких  $\lambda_{цел} = 4 \text{ мкм}$ ,  $N_a = 6$  и  $d_a = 2 \lambda_{цел}/N_a \approx 1,33 \text{ мкм}$ , можно рассчитать по формуле 4.1, оно будет равно  $\Delta k = 625 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому, в первом случае ( $N_1/N_2 = 5/2$ ) в стоп-зоне будет проявляться 3 резонанса, а во втором ( $N_1/N_2 = 2,5/2$ ) всего один, что видно из рисунка.

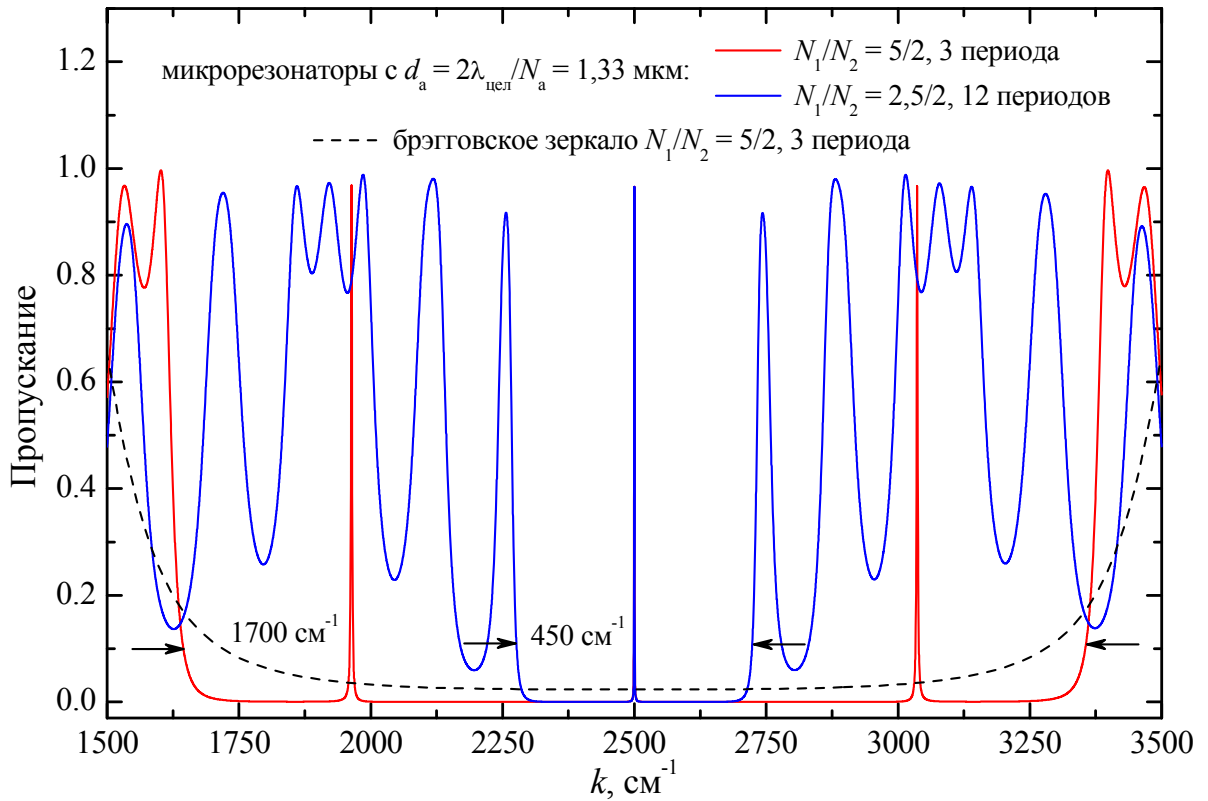


Рис. 4.10. Спектры пропускания микрорезонаторов с шириной активной области  $d_a \approx 1,33 \text{ мкм}$  и различным оптическим контрастом в периоде: красная кривая -  $N_1/N_2 = 5/2$ , с 3 периодами, синяя кривая -  $N_1/N_2 = 2,5/2$ , с 12 периодами. Пунктирной кривой обозначен спектр пропускания трехпериодного брэгговского зеркала с  $N_1/N_2 = 5/2$ .

На самом деле межмодовое расстояние в спектре будет немного меньше, чем рассчитанное по формуле 4.1, и равно  $\Delta k_{изм} = 540 \text{ см}^{-1}$ . Это связано с тем, что излучение не отражается на границе резонатора, как в случае, например, с металлическими зеркалами, а проходит в диэлектрические слои и уже за счет многолучевых эффектов появляется зона высокого отражения. Поэтому, чтобы по формуле 4.1 получить такое же межмодовое расстояние, что и измеренное по расчетным спектрам, можно ввести понятия эффективной длины резонатора (из формулы 4.1):

$$d_a^{эфф} = \frac{1}{2\Delta k_{изм} N_a}, \quad (4.2)$$

где  $\Delta k_{изм}$  - это межмодовое расстояние, измеренное по рассчитанному или измеренному спектру. В случае микрорезонатора с  $d_a = 2 \lambda_{цел} / N_a$  (Рис. 4.10) эффективная длина резонатора составляет  $d_a^{эфф} \approx 1,56 \text{ мкм}$ .

Добротность резонанса ( $F$ ), расположенного на определенной длине волны  $\lambda$ , определяется по формуле:

$$Fm = \lambda / \Delta\lambda = \nu / \Delta\nu = k / \Delta k, \quad (4.3)$$

где  $\Delta\lambda, \Delta\nu$  и  $\Delta k$  - ширина моды на полувысоте (полуширина), выраженная в соответствующих единицах, а  $m$  – порядок моды. Если длина резонатора равняется кратному числу полувол в материале ( $\lambda_{\text{цел}}/2N_a$ ), то в центре стоп зоны будет находиться резонанс пропускания, то порядок моды в центре стоп зоны вычисляется по формуле:

$$m = \frac{d_a N_a}{\lambda_{\text{цел}}/2}. \quad (4.4)$$

Таким образом для резонатора с  $d_a = \lambda_{\text{цел}}/2N_a$ , порядок центральной моды будет равен  $m = 1$ , а для  $d_a = 2\lambda_{\text{цел}}/N_a$ ,  $m = 4$ .

Также необходимо отметить, что для того, чтобы при расчетах  $F$  учесть сильное проникновение излучения в зеркала, вводят понятие эффективного порядка моды ( $m_{\text{эфф}}$ ) [109], который выражается как:

$$m_{\text{эфф}} = m + \frac{N_M}{N_B - N_M}, \quad (4.5)$$

где  $N_B$  и  $N_M$  – значения показателя преломления в периоде брэгговского зеркала, большее и меньшее соответственно, например  $N_B = N_1 = 5$ , а  $N_M = N_2 = 2$ . Для микрорезонатора с шириной равной двум  $\lambda_{\text{цел}}$  в материале ( $d_a = 2\lambda_{\text{цел}}/N_a$ )  $m_{\text{эфф}} \approx 4 + 0,7 = 4,7$ . Тогда, зная  $m_{\text{эфф}}$ , из формулы 4.4 можно определить эффективную ширину резонатора:

$$d_a^{\text{эфф}} = \frac{m_{\text{эфф}} \lambda_{\text{цел}}/2}{N_a}, \quad (4.6)$$

для данного резонатора она будет равняться  $\approx 1,56$  мкм. Видно, что рассчитанная таким образом  $d_a^{\text{эфф}}$  хорошо совпадает с полученной по формуле 4.2. Поэтому приведенный подход эффективного порядка моды можно применять при расчетах межмодового расстояния и добротности резонатора.

Добротность  $F$  тем выше (т.е. при заданной длине волны меньше полуширина резонанса пропускания), чем выше коэффициент отражения зеркал или длиннее резонатор. На Рис. 4.11 показан центральный резонанс пропускания микрорезонатора на основе брэгговских зеркал с  $N_1/N_2 = 5/2$  с различным количеством периодов 2, 3 и 4, а также с различной шириной активной области для резонатора с трехпериодными зеркалами. Значение  $d_a$  равняется половине и двум целевым длинам волн излучения в материале.

Чем больше периодов в зеркалах, тем выше их отражение и тем выше будет добротность мод, что хорошо видно из рисунка. Если в стоп-зоне присутствует несколько резонансов, то их добротность будет тем выше, чем они ближе расположены к центру. Это связано с тем, что отражение в зоне не везде одинаковое и имеет наибольшее значение при  $\lambda_{\text{цел}}$ . Так моды микрорезонатора с широкой стоп-зоной на Рис. 4.10 (красная кривая), расположенные на 1963, 2500 и 3036  $\text{см}^{-1}$ , имеют добротность равную  $F \approx 190, 860$  и 300.

Кроме того, добротность моды увеличивается если увеличивается  $d_a$ , на Рис. 4.11 красные кривые, сплошная и пунктирная. Для наглядности можно провести аналогию со спектрами пропускания слоев: чем толще слой и больше  $N$  (выше отражение на границе), тем уже интерференционные максимумы.

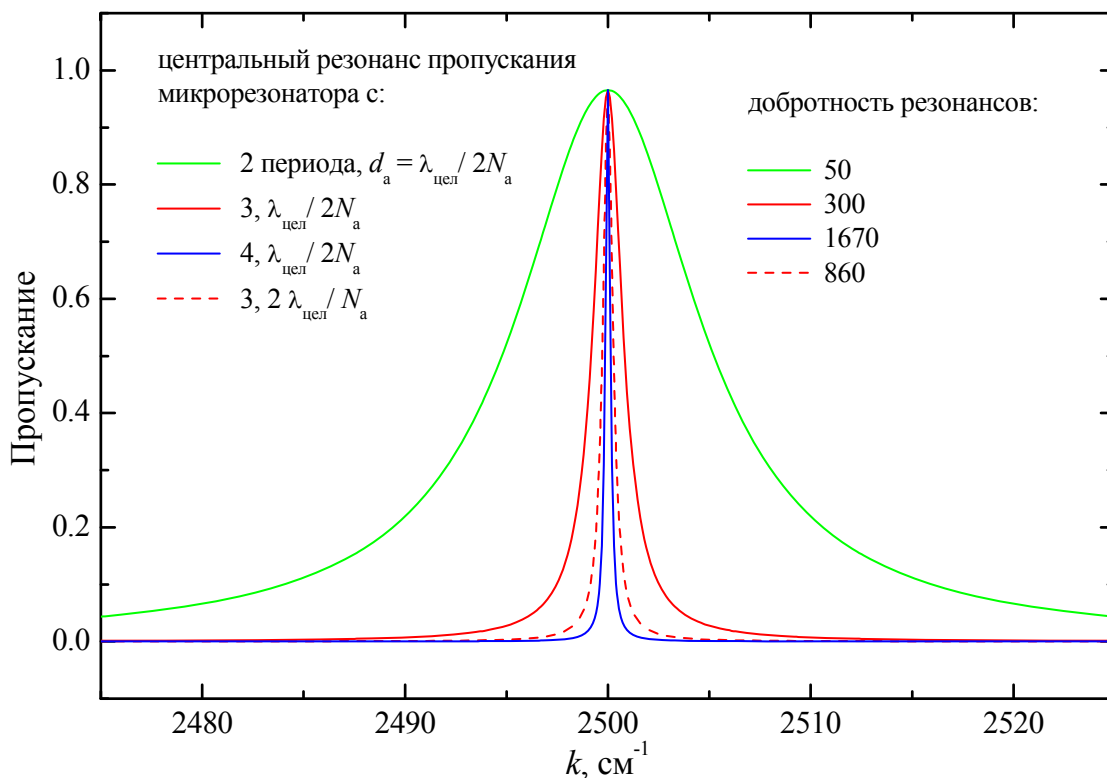


Рис. 4.11. Центральный резонанс в рассчитанном спектре пропускания микрорезонатора на основе брэгговских зеркал с  $N_1/N_2 = 5/2$  с различным количеством периодов 2, 3 и 4, и шириной активной области  $d_a$ .

Таким образом, оптические свойства микрорезонатора зависят от зеркал, из которых он составлен. Зеркалами определяются: целевая длина волны излучения, ширина стоп-зоны и отражение в ней. Количество и положение резонансов, в основном зависит от длины резонатора, а их добротность зависит от коэффициент отражения зеркал. Полученные результаты использовались при разработке брэгговских зеркал и микрорезонаторов на основе твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) для средней ИК области спектра.

### 4.3. Спектры пропускания брэгговских зеркал и микрорезонаторов на основе гетеропары $\text{Pb}_{0,94}\text{Eu}_{0,06}\text{Te}/\text{EuTe}$

С точки зрения материала, при конструировании брэгговских зеркал и микрорезонаторов нужно учитывать следующие особенности. Во-первых, слои должны быть прозрачны на целевой длине волны излучения, иначе сильное поглощение не позволит использовать интерференционные эффекты и зеркала просто не будут работать. Во-вторых, границы между слоями должны быть максимально гладкими и параллельными чтобы исключить рассеяние на неоднородностях и под разными углами на всей длине структуры.

Поэтому, используя полученные результаты и проведенный анализ, можно определить оптимальную гетеропару для интересующего спектрального диапазона 4 – 5 мкм. Из Рис. 2.11 видно, что в твердом растворе с содержанием Eu более 5% и для всех измеряемых температур поглощается излучение с энергией кванта более 0,35 эВ (длина волны излучения менее 3,5 мкм), а для излучения с меньшей энергией (более длинноволнового) он остается прозрачным. При этом гладкость и параллельность границ между слоями достигается в процессе эпитаксиального роста гетероструктур на основе различных комбинаций составов.

Также необходимо учесть, что 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. Тогда необходимый коэффициент отражения зеркал на заданной длине волны ( $R \geq 99,9\%$ ) будет достигаться при меньшем количестве периодов. Учитывая это из Рис. 3.7 можно определить, что оптимальной гетеропарой на основе твердого раствора  $\text{PbEuTe}$  для средней ИК области спектра ( $\lambda_{\text{цел}} = 4 - 5$  мкм) является  $\text{Pb}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{Te}/\text{EuTe}$  с показателями преломления  $N_1/N_2 \approx 5/2,23$  ( $C \approx 0,38$ ) при  $T = 80$  К и  $N_1/N_2 \approx 4,8/2,25$  ( $C \approx 0,36$ ) при  $T = 295$  К.

Для анализа оптических свойств зеркал с различными характеристиками на основе гетеропары  $\text{Pb}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{Te}/\text{EuTe}$  были рассчитаны спектры пропускания. При этом поглощение не учитывалось, значение  $N_2 = 2,2$  выбиралось фиксированным (с температурой оно сильно не меняется), а  $N_1$  варьировалось от 4,5 до 5,5. На Рис. 4.12 показано изменение пропускания на целевой длине волны излучения и ширины стоп-зоны (на уровне  $T_{\text{пр}} = 0,1$ ) брэгговских зеркал с 3 и 4 периодами в зависимости от относительного оптического контраста в периоде. Значения  $N_1$ , соответствующие  $C$  на нижней шкале, показаны на верхней шкале рисунка.

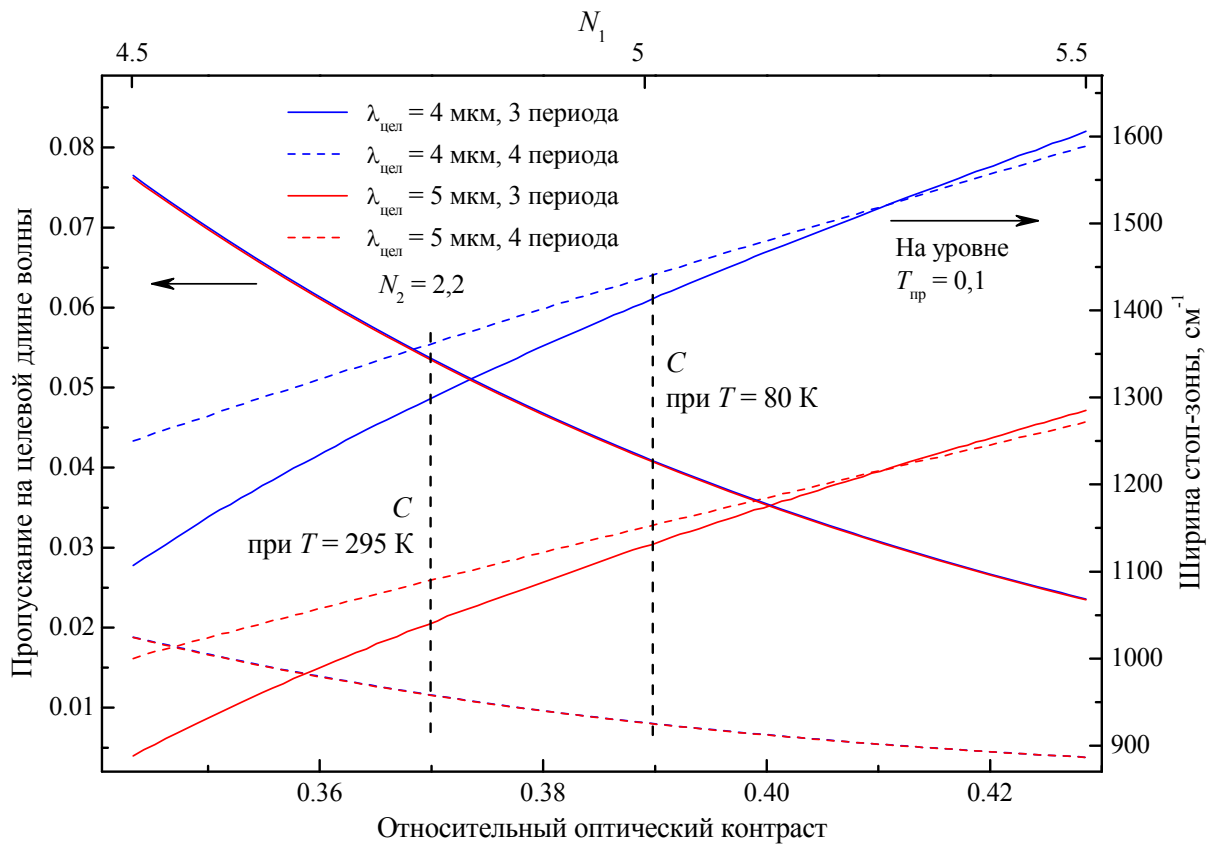


Рис. 4.12. Рассчитанные зависимости изменения пропускания на целевой длине волны излучения и ширины стоп-зоны брэгговских зеркал с 3 и 4 периодами от относительного оптического контраста в периоде. Значение  $N_2 = 2,2$  выбиралось фиксированным, а  $N_1$  варьировалось от 4,5 до 5,5. Значения  $N_1$  соответствующие относительному оптическому контрасту на нижней шкале показаны на верхней шкале рисунка.

Пунктирными линиями, перпендикулярными оси абсцисс, на Рис. 4.12 показан примерный диапазон изменения оптического контраста для температур от 80 К до 295 К. Как можно видеть, при таком  $C$  для трехпериодного зеркала пропускание в стоп-зоне становится меньшим  $T_{пр} > 5\%$ . При этом величина пропускания не меняется в зависимости на какую длину волны излучения настраиваются зеркала. Что касается ширины стоп-зоны, то для таких  $C$ ,  $\lambda_{цел}$  и количества периодов ее величина приблизительно равняется от  $1100\text{ см}^{-1}$  до  $1400\text{ см}^{-1}$ . Как видно из рисунка, чем меньше  $\lambda_{цел}$  тем шире стоп-зона. И для четырехпериодного зеркала зависимость  $\Delta k_{сз}(C)$  для рассматриваемых  $C$  почти линейная, а для трехпериодного виден сильный изгиб приблизительно при  $C < 0,38$ . Это связано с тем, что пропускание зеркал начинает возрастать с уменьшением оптического контраста, и, как видно из Рис. 4.3, дно стоп-зоны становится менее выраженным (стенки более округлые), поэтому ширина  $\Delta k_{сз}$  начинает уменьшаться быстрее.

На Рис. 4.13 показаны спектры пропускания зеркал на основе гетеропары  $\text{Pb}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{Te}/\text{EuTe}$  с различным количеством периодов (1, 2 и 3 периода) при  $T = 295 \text{ K}$ . Так как  $\text{EuTe}$  сильно окисляется на воздухе, то на структуру нанесен дополнительный защищающий и просветляющий четверть волновой слой  $\text{PbEuTe}$ . По существу такой слой будет половиной периода и поэтому отражение в стоп-зоне такой структуры будет выше чем для изначального целого количества периодов, но ниже если этот период будет завершенным.  $\lambda_{\text{цел}}$  для всех зеркал разное и находится вблизи спектрального диапазона 4 – 5 мкм. Как видно, при таком оптическом контрасте даже для полутора периода достигается высокое отражение, но стоп-зона имеет сильно округлую форму. Для 3,5 периодов пропускание в стоп-зоне становится близким к нулю и ее форма имеет явно выраженную полочку.

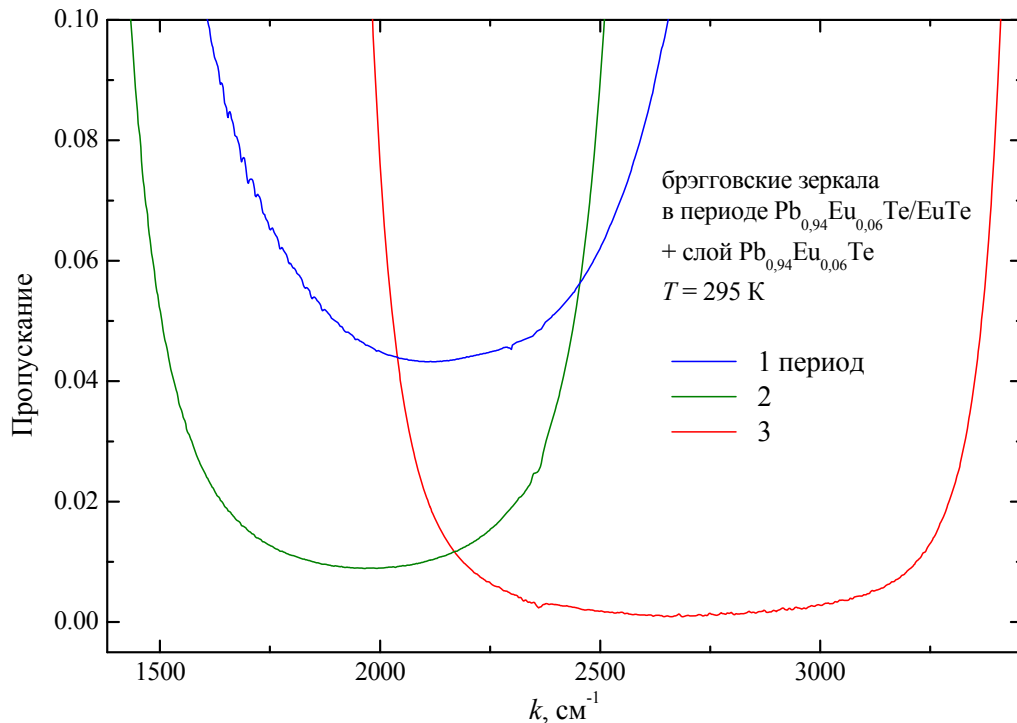


Рис. 4.13. Спектры пропускания брэгговских зеркал с различным количеством периодов на основе гетеропары  $\text{Pb}_{0,94}\text{Eu}_{0,06}\text{Te}/\text{EuTe}$  с дополнительным четверть-волновым защитным слоем  $\text{Pb}_{0,94}\text{Eu}_{0,06}\text{Te}$  при  $T = 295 \text{ K}$ .

На Рис. 4.14 показан более детальный спектр пропускания такого брэгговского зеркала, состоящего из 3,5 периодов, с целевой длиной излучения  $\lambda_{\text{цел}} = 3,7 \text{ мкм}$  при комнатной температуре. Структура представляет собой последовательно выращенные слои на подложке  $\text{BaF}_2$ :  $\text{BaF}_2/\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}(x \approx 0,06)/\text{EuTe}/\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}/\text{EuTe}/\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}/\text{EuTe}/\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  с толщинами приблизительно равными 223/473 мкм. На вставке показана фотография скола зеркала, сделанного на электронном микроскопе. Состав твердого



раствора  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  приведен по технологическим данным, а толщины слоев измерены на электронном микроскопе.

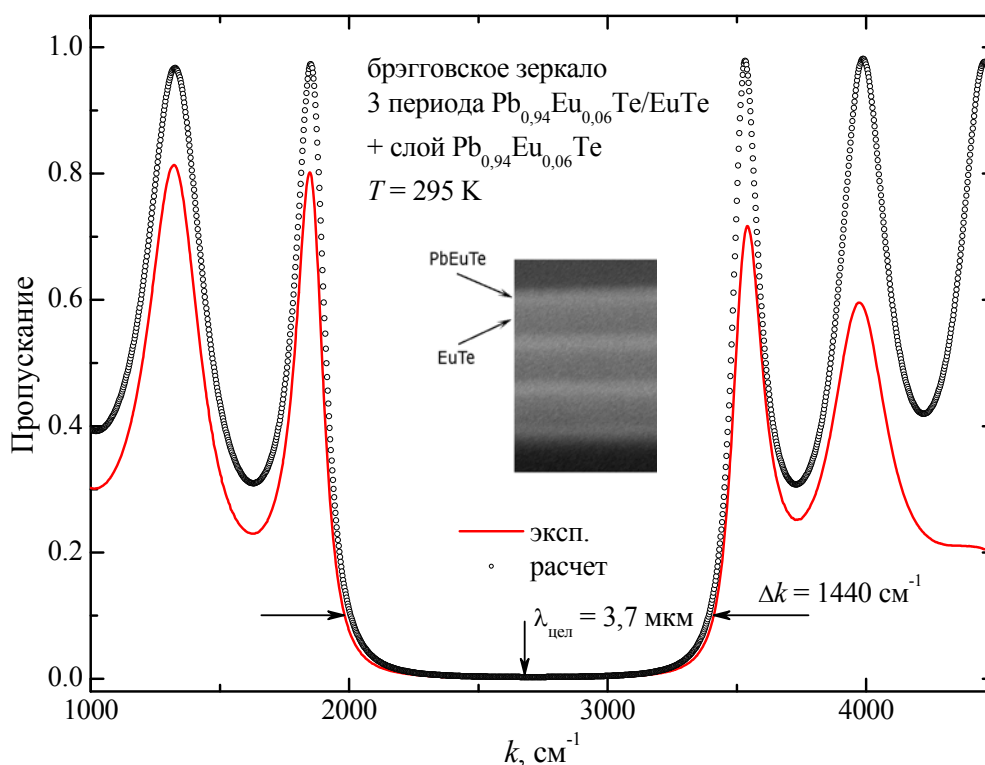


Рис. 4.14. Спектр пропускания трехпериодного брэгговского зеркала на основе гетеропары  $Pb_{0,94}Eu_{0,06}Te/EuTe$  с дополнительным четверть-волновым защитным слоем  $Pb_{0,94}Eu_{0,06}Te$  при  $T = 295$  К. Сплошной линией показан измеренный спектр на Фурье-спектрометре, а кружочками рассчитанный методом матрицы переноса. На вставке показана фотография скола структуры, сделанная на электронном микроскопе [110].

Сплошной линией на рисунке показан измеренный на Фурье-спектрометре спектр пропускания зеркала, а кружочками рассчитанный методом матрицы переноса. При расчете использовались значения дисперсии показателя преломления слоев, полученные в главе 3, поглощение не учитывалось. Как видно из рисунка, положения экстремумов пропускания и стоп-зоны хорошо совпадают. Амплитуды пропускания естественно разные, особенно это сильно выражено для части спектра, расположенной в высокоэнергетической области, где захватывается край поглощения в слоях  $Pb_{0,94}Eu_{0,06}Te$ . Ширина стоп-зоны равняется  $1440\text{ см}^{-1}$ , что хорошо согласуется с расчетными значениями, приведенными на Рис. 4.12. Специальные измерения коэффициента отражения на целевой длине волны излучения показали, что  $R \approx 99.8\%$ .

На Рис. 4.15 показаны спектры пропускания этого же брэгговского зеркала при двух различных температурах 80 К и 295 К. С изменением температуры меняются

значения дисперсии показателя преломления слоев, а значит меняется длина волны излучения в материале и поэтому стоп-зона будет смещаться. Как видно из рисунка положение центра стоп-зоны изменилось на  $100 \text{ см}^{-1}$ , при  $T = 80 \text{ К}$   $\lambda_{\text{цел}} = 3,8 \text{ мкм}$ , при  $T = 295 \text{ К}$   $\lambda_{\text{цел}} = 3,7 \text{ мкм}$ . При этом пропускание в стоп-зоне не изменяется, но так как  $E_g$   $\text{Pb}_{0,94}\text{Eu}_{0,06}\text{Te}$  с уменьшением температуры уменьшается, то поглощение в высокоэнергитической части спектра при низкой температуре выражено более сильно.

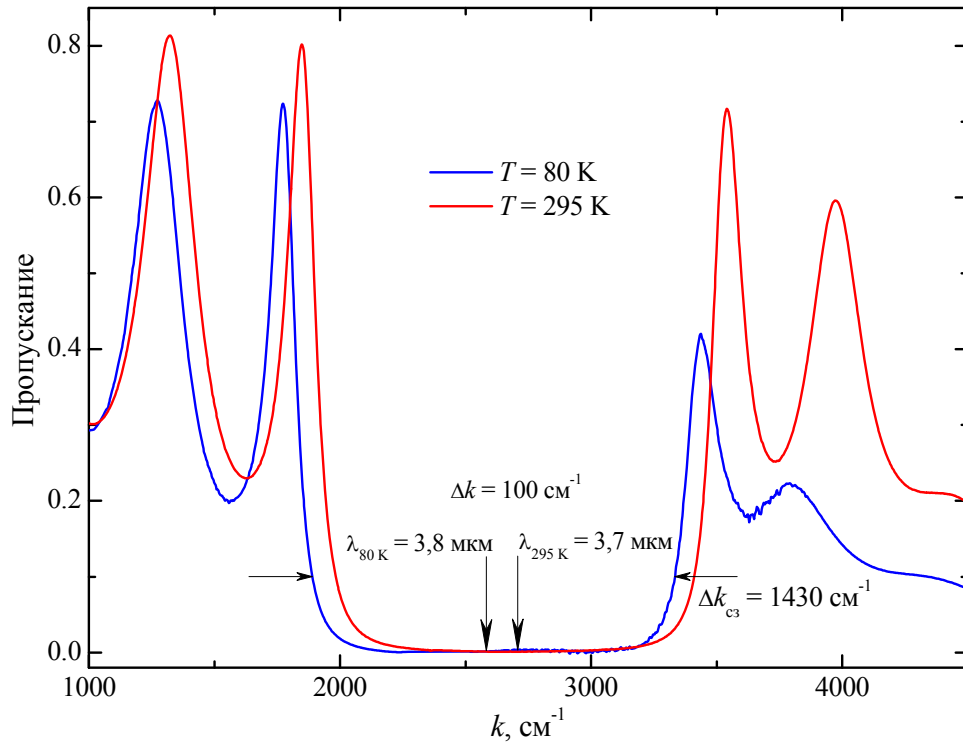


Рис. 4.15. Спектр пропускания трехпериодного брэгговского зеркала на основе гетеропары  $\text{Pb}_{0,94}\text{Eu}_{0,06}\text{Te}/\text{EuTe}$  с дополнительным четверть-волновым защитным слоем  $\text{Pb}_{0,94}\text{Eu}_{0,06}\text{Te}$  при двух температурах 80 К и 295 К.

Таким образом, применяя гетеропару  $\text{Pb}_{0,94}\text{Eu}_{0,06}\text{Te}/\text{EuTe}$ , и используя всего три таких периода, удается получать высокоотражающие брэгговские зеркала с достаточно широкой стоп-зоной. Это хорошо согласуется с литературными данными [35, 36]. На основе таких зеркал можно конструировать высокодобротные микрорезонаторы (раздел 4.1.2). На Рис. 4.16 показана сделанная на электронном микроскопе фотография скола микрорезонатора, состоящего из трехпериодных зеркал и активной области в виде слоя  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $x \approx 0,01$ ):  $\text{BaF}_2/\text{Pb}_{0,935}\text{Eu}_{0,065}\text{Te}/\text{EuTe}/\text{Pb}_{0,937}\text{Eu}_{0,063}\text{Te}/\text{EuTe}/\text{Pb}_{0,939}\text{Eu}_{0,061}\text{Te}/\text{EuTe}/\text{Pb}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Te}/\text{EuTe}/\text{Pb}_{0,939}\text{Eu}_{0,061}\text{Te}/\text{EuTe}/\text{Pb}_{0,936}\text{Eu}_{0,064}\text{Te}/\text{EuTe}/\text{Pb}_{0,94}\text{Eu}_{0,06}\text{Te}/$  с толщинами  $210/515/230/515/223/530/2035/500/242/515/242/565/262/$  где значения указаны в нанометрах, полужирным шрифтом отмечена активная область. Состав тройных соединений приведен по технологическим данным, а толщины слоев измерены на

электронном микроскопе, и незначительно (около десятка нм) откорректированы при подгонке расчетного спектра пропускания под экспериментальный.

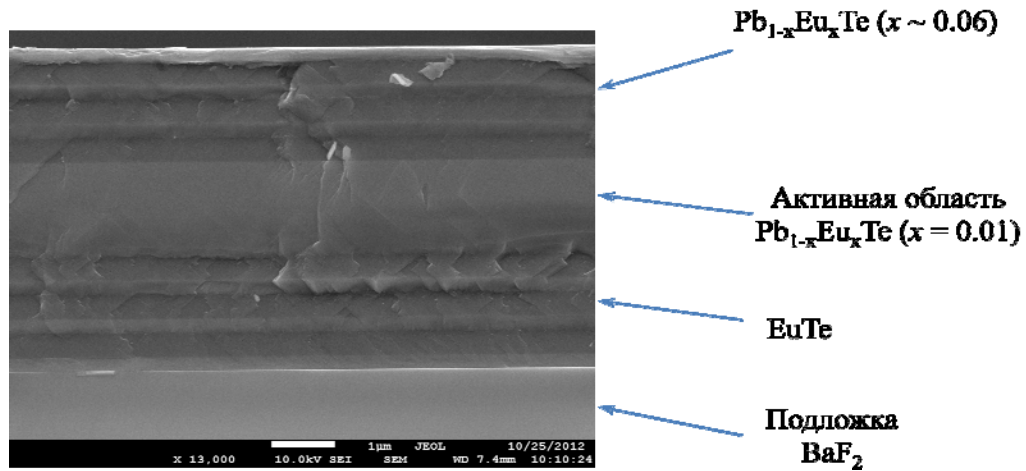


Рис. 4.16. Фотография скола микрорезонатора, выращенного на подложке  $\text{BaF}_2$  и состоящего из трехпериодных брэгговских зеркал на основе гетеропары  $\text{Pb}_{0,94}\text{Eu}_{0,06}\text{Te}/\text{EuTe}$  с активной областью  $\text{Pb}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Te}$ .

На Рис. 4.17 показан спектр пропускания данного микрорезонатора при комнатной температуре. Сплошной линией представлен измеренный спектр на Фурье-спектрометре, а кружочками - расчетный, полученный методом матрицы переноса на основе измеренных значений толщины слоев и показателя преломления  $N(x)$  твердого раствора. На спектре видна 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. Отражение в стоп зоне достигает  $R \approx 99,99\%$ . Число резонансов зависит от толщины активной области, в данном случае  $d_a \approx 2 \text{ мкм}$  и равна двум с половиной длинам волн излучения в материале.

Так как  $d_a$  кратно  $\lambda_{\text{цел}}/2N_a$  ( $d_a = 5 * \lambda_{\text{цел}}/2N_a$ ), то центр стоп зоны совпадает с одним из резонансов. Номер моды можно рассчитать по формуле 4.4, центральная  $m = 5$ , а две боковые 4 и 6 соответственно. Из формул 4.5 и 4.6  $m_{\text{эфф}} \approx 5,9$  и  $d_a^{\text{эфф}} \approx 2,35 \text{ мкм}$ , тогда расстояние между модами будет  $\Delta k \approx 370 \text{ см}^{-1}$  из экспериментального спектра расстояние между модами получается равным  $\Delta k \approx 360 \text{ см}^{-1}$ , что довольно хорошо согласуется. Добротность мод резонатора можно рассчитать по формуле 4.3, используя полученную  $m_{\text{эфф}}$ . Добротности всех резонансов приблизительно одинаковые и равняются  $F \approx 80$ .

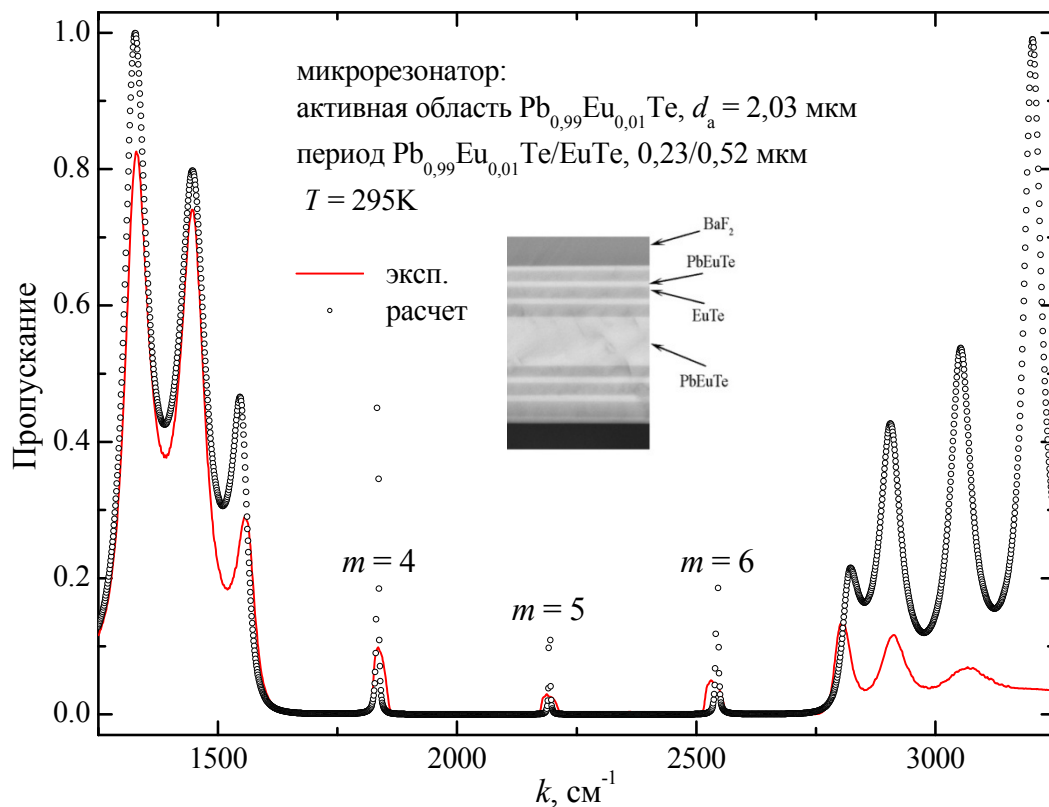


Рис. 4.17. Спектр пропускания микрорезонатора с трехпериодными брэгговскими зеркалами на основе гетеропары  $\text{Pb}_{0,94}\text{Eu}_{0,06}\text{Te}/\text{EuTe}$  с активной областью  $\text{Pb}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Te}$  и  $d_a = 5 * \lambda_{\text{цел}}/2N_a$ . [105]

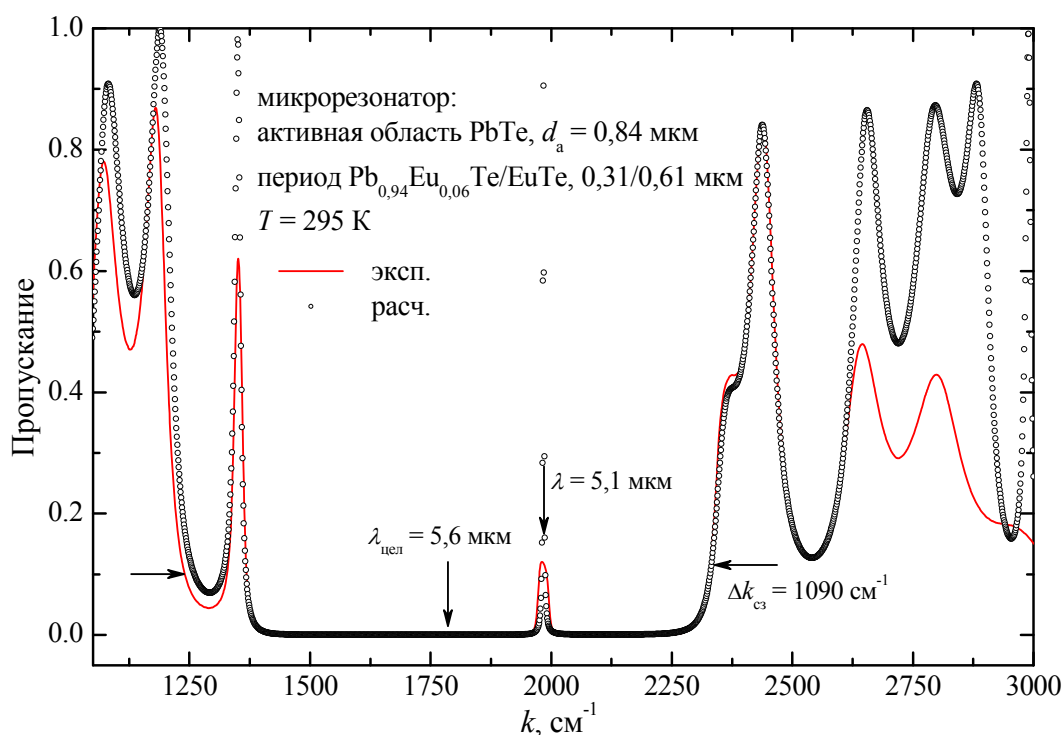


Рис. 4.18. Спектр пропускания микрорезонатора с трехпериодными брэгговскими зеркалами на основе гетеропары  $\text{Pb}_{0,94}\text{Eu}_{0,06}\text{Te}/\text{EuTe}$  с активной областью  $\text{PbTe}$  и  $d_a = 1,8 * \lambda_{\text{цел}}/2N_a$ .

Как видно из Рис. 4.17, положения экстремумов расчетного и измеренного спектров хорошо совпадают друг с другом. Некоторые несоответствия можно устранить путем более точной подгонки толщин слоев. Амплитуда пропускания не совпадает, так как при расчетах не учитывалось поглощение. Особенно это заметно в области больших значений  $k$ , правая граница стоп-зоны, где начинается междузонное поглощение в активном слое и поэтому пропускание резко уменьшается. Отдельно, необходимо отметить разницу в ширинах резонансов измеренного и расчетного спектров (до 2 раз). Причиной являются, во-первых, поглощение в слоях, а, во-вторых, рассеяние на дефектах структуры, которые могут возникать при росте на неоднородной поверхности подложки  $\text{BaF}_2$ . Она перед загрузкой в ростовую камеру выкальвается из монокристаллического бруска и на поверхности скола образуются ступеньки различного размера. 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 близкому к теоретическому.

На Рис. 4.18 для сравнения показан спектр пропускания микрорезонатора с трехпериодным зеркалом с центром стоп зоны  $\lambda_{\text{цел}} \approx 5,6$  мкм ( $k_{\text{цел}} = 1785 \text{ см}^{-1}$ ) и шириной  $\Delta k_{\text{сз}} \approx 1090 \text{ см}^{-1}$ . В качестве периода использовалась также гетеропара  $\text{Pb}_{0,94}\text{Eu}_{0,06}\text{Te}/\text{EuTe}$  с толщинами 0,31/0,61 мкм. Активной областью является слой  $\text{PbTe}$  с  $d_a \approx 0,9 * \lambda_{\text{цел}}/N_a = 0,84$  мкм. Из рисунка видно, что в стоп зоне расположено два резонанса пропускания (что хорошо согласуется с рис. 4.9 для данного  $d_a$ ). Так как ширина активной области не кратна половине  $\lambda_{\text{цел}}$  в материале, то в центре стоп зоны нет резонанса пропускания, в данном случае он смещен в область меньших длин волн, для него  $F \approx 90$ . Второй резонанс расположен на самом краю и имеет очень маленькую добротность, т.к. отражение зеркал в данной области уже не большое.

Такие микрорезонаторы использовались при разработке лазеров с вертикальным выводом излучения (VCSEL) для среднего ИК диапазона [110].

#### **4.4. Лазер с вертикальным выводом излучения для спектрального диапазона 4 – 5**

##### **мкм**

В качестве активной области лазера с вертикальным выводом излучения могут быть использованы либо простые эпитаксиальные слои, квантовые ямы или квантовые точки, возбуждение которых осуществляется оптически, либо обычный p-n переход и

тогда возможно электрическое возбуждение (на данный момент для рассматриваемого диапазона излучения такие лазеры еще не созданы).

VCSEL обладают следующими достоинствами:

- одномодовый спектр излучения за счет малой ( $\sim 1$  мкм) длины резонатора;
- малая расходимость пучка ( $\sim 5^\circ$ ), определяемая большой областью излучения;
- высокая добротность резонатора, достигаемая за счет большого коэффициента отражения брэгговских зеркал;
- вывод излучения осуществляется перпендикулярно плоскости роста, что удобно при интеграции лазера в конкретное изделие.

Одной из задач данной работы являлось в подтверждение правильности, проведенного анализа спектров пропускания брэгговских зеркал и микрорезонаторов в зависимости от параметров слоев, продемонстрировать работу лазера с вертикальным выводом излучения на основе гетеропары  $\text{Pb}_{0,94}\text{Eu}_{0,06}\text{Te}/\text{EuTe}$  при оптической накачке.

При разработке VCSEL используются две схемы формирования резонатора [32, 33]. В первом случае используется простой микрорезонатор, схематическое изображение такого лазера с оптической накачкой показано на Рис. 4.19а. Во втором случае, используется составной или внешний резонатор, Рис. 4.19б. Одно из брэгговских зеркал выращивается отдельно на подложке, имеющей сферическую поверхность определенного радиуса, и отстоит от активной области на определенном расстоянии. В этом случае моды излучения лазера сильно сближаются, так как длина резонатора значительно увеличивается.

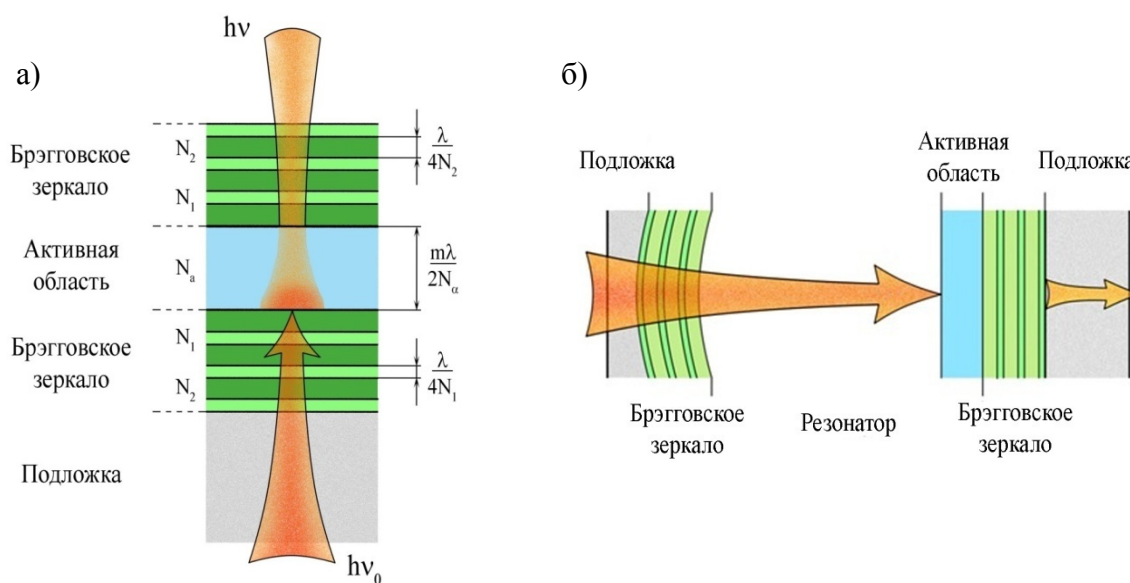


Рис. 4.19. Схематическое изображение вертикально излучающего лазера: а) с микрорезонатором, б) с внешним резонатором.

Инверсия населенности достигается за счет перехода носителей из валентной зоны в зону проводимости под воздействием внешнего излучения. Излучательная рекомбинация неравновесных зарядов в случае, если активной областью является эпитаксиальный слой, происходит между зонами, а в случае квантовых ям или точек между квантово-размерными уровнями. Благодаря тому, что внешними обкладками для активной области служат слои с большим значением ширины запрещенной зоны (EuTe), в ней осуществляется локализация зарядов и затрудняется их рассеяние в брэгговские зеркала.

Для того, чтобы излучение, возникающее за счет рекомбинации электронов в активной области, могло выйти из резонатора его частота должна совпадать с частотой собственных мод резонатора, или, другими словами, излучение должно быть на той же частоте, что и резонансы в стоп-зоне спектров пропускания микрорезонатора. Схематически такое совмещение показано на Рис. 4.20 при некоторой температуре. Красной пунктирной кривой показан спектр излучения эпитаксиального слоя  $Pb_{0,99}Eu_{0,01}Te$ , а черной - сплошной спектр пропускания резонанса. В данном случае контуром усиления является спектр излучения слоя, его полуширина зависит от уровня возбуждения и при среднем уровне равняется  $30 - 40 \text{ см}^{-1}$ . Расстояние между резонансами пропускания, при длине резонатора в несколько микрометров, по порядку величины равняется  $500 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому излучение будет состоять только из одной моды.

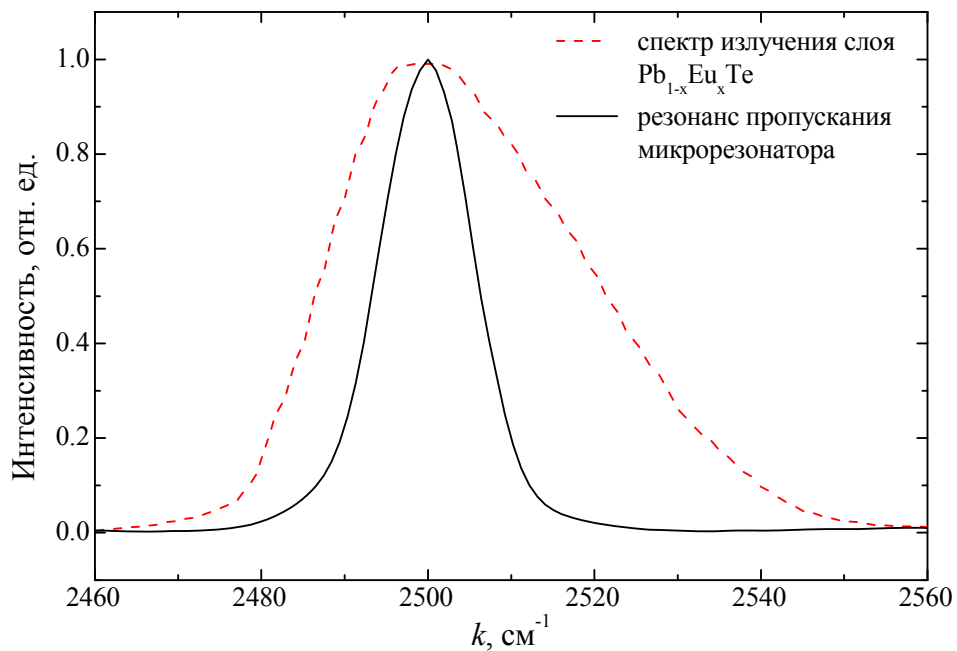


Рис. 4.20. Центральный резонанс пропускания микрорезонатора с брэгговскими зеркалами и наложенный на него контур усиления эпитаксиальных слоев  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $0 \leq x \leq 0,1$ ).

Используя зависимости ширины запрещенной зоны от температуры для  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 0,1$ ) Рис. 2.11 и значения показателя преломления для всей области составов при различных температурах Рис. 3.7, можно рассчитать параметры структуры так, чтобы совместить излучение активной области с резонансом пропускания при заданной температуре. Для этого по значениям Рис. 2.7 выбирается необходимая длина волны излучения, а из Рис. 3.7 для выбранной гетеропары определяются показатели преломления и рассчитываются толщины слоев так, чтобы центр стоп-зоны находился на заданной длине волны излучения и определенной температуре.

В работе в качестве активной области лазеров использовались эпитаксиальные слои с содержанием европия  $x < 0,02$ , для которых интенсивность излучательной рекомбинации максимальна (Рис. 2.7). Измерения проводились при температурах вблизи и ниже жидкого азота. Образцы возбуждались при нормальном падении или под углом Брюстера с помощью YLF-лазера с длиной волны излучения 1,053 мкм ( $\sim 1,18$  эВ), длительностью импульса  $\sim 10$  нс и частотой повторения 170 Гц.

Зависимость изменения интегральной интенсивности излучения двух лазерных структур № 535 и № 539 от мощности возбуждения ( $I$ ) показана на Рис. 4.21 в двойном логарифмическом масштабе. Пороговый уровень возбуждения составлял  $I = 10$  кВт/см<sup>2</sup>. Спонтанное излучение при низких уровнях возбуждения наблюдать не удалось. Видно, что обе кривые суперлинейны, для образца № 535 она более крутая, чем для № 539. С ростом уровня возбуждения скорость увеличения интенсивности начинает постепенно уменьшаться и видна тенденция к насыщению. Само насыщение достичь не удалось, образцы разрушались. Для сравнения на том же рисунке показано как изменяется интенсивность излучения от мощности возбуждения для эпитаксиального слоя с содержанием Eu в 3%. Зависимость линейная и она более чем на порядок меньше по сравнению с лазерными структурами.

Необходимо отметить, что для твердых растворов с небольшим содержанием Eu ( $x < 0,1$ ) в слоях с толщиной, сравнимой с длиной волны излучения, интерференционные эффекты будут проявляться даже без брегговских зеркал. Это связано с тем, что показатель преломления материала с такими значениями  $x$  имеет высокое значение, и значит большой оптический контраст на границах с воздухом и подложкой. На Рис. 4.22 показаны зависимости изменения интегральной интенсивности ФЛ от температуры для двух эпитаксиальных слоев  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  с содержанием Eu  $x = 0,03$  и  $0,06$  при одном и том же уровне возбуждения  $I = 8 \cdot 10^5$  Вт/см<sup>2</sup>. Так как с изменением температуры длина волны излучения слоя изменяется (меняется  $E_g$ ), то на рисунке видны интерференционные



максимумы на обеих кривых. Но даже с учетом такого усиления, интенсивность излучения образцов с брэгговскими зеркалами на порядок выше.

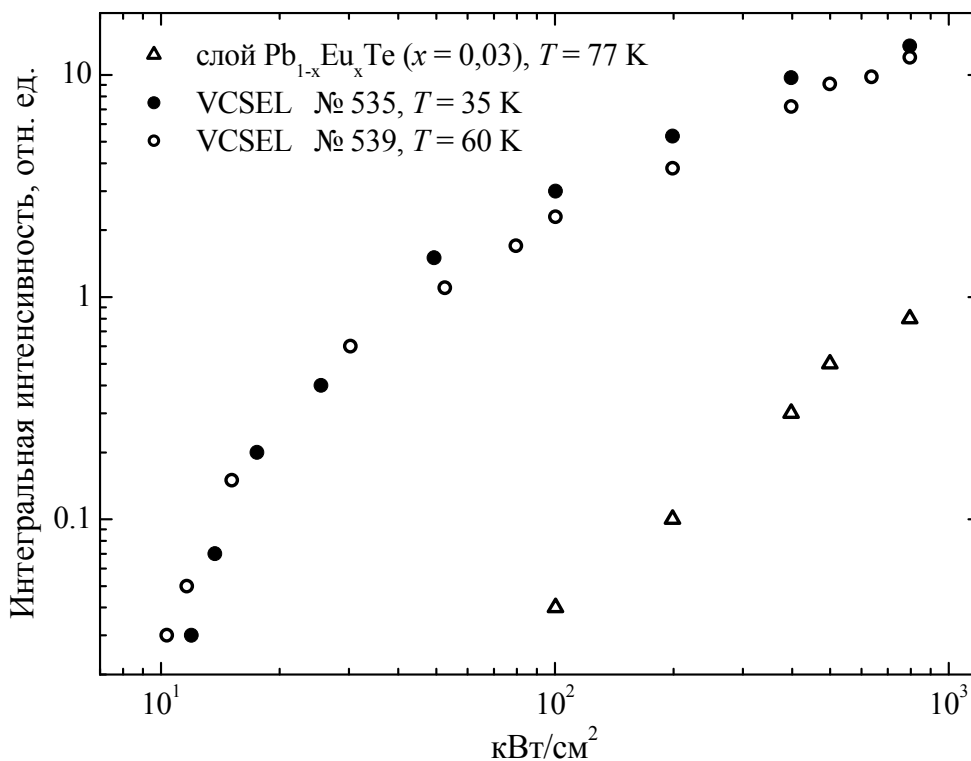


Рис. 4.21. Зависимость интегральной интенсивности излучения лазерных стуркту № 535 и № 539, и отдельного эпитаксиального слоя Pb<sub>0,97</sub>Eu<sub>0,03</sub>Te от плотности мощности возбуждающего излучения [110].

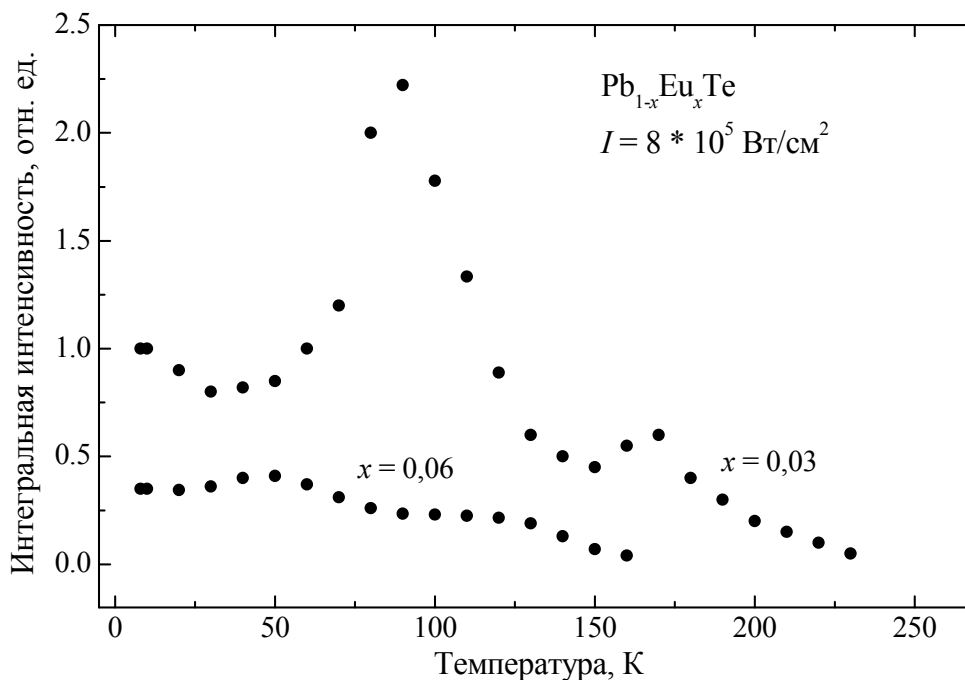


Рис. 4.22. Зависимость интегральной интенсивности фотолуминесценции эпитаксиальных слоев Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Te (x = 0,03 и 0,06) от температуры при одном и том же уровне возбуждения I = 8 · 10<sup>5</sup> Вт/см<sup>2</sup> [110].

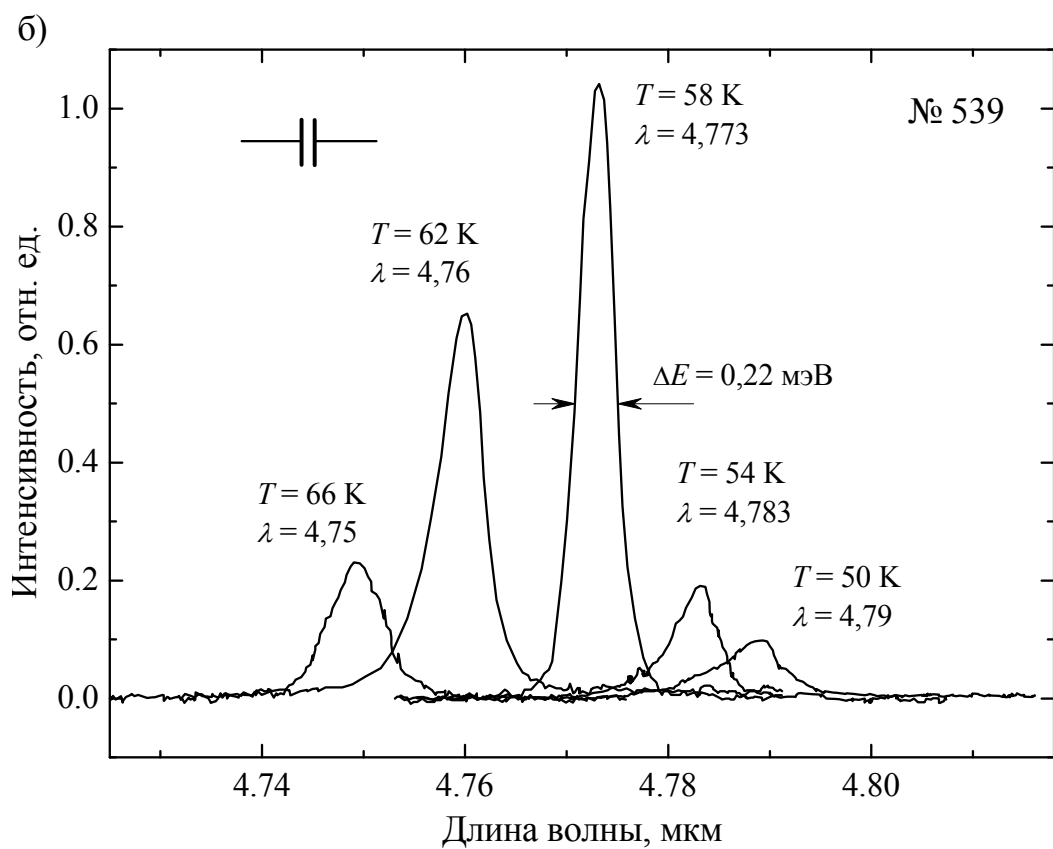
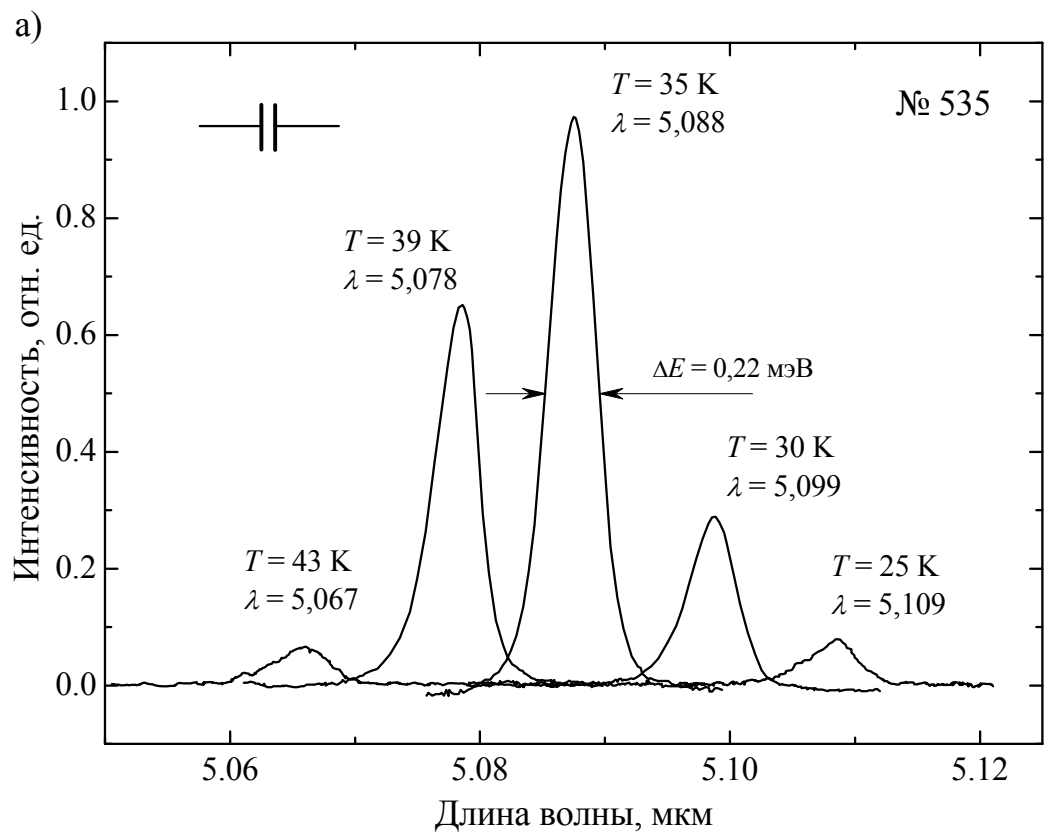


Рис. 4.23. Спектры излучения лазерных структур а) № 535, б) № 539 при различной температуре [110].

Спектры излучения лазерных структур № 535 и № 539 показаны на Рис. 4.23 при различных температурах. Они состоят из одной моды и при температурной перестройке имеют максимум излучения при совпадении максимума пропускания микрорезонатора и максимума излучения активной области. Для образца № 535  $T_{\text{макс}} \approx 35$  К, для № 539  $T_{\text{макс}} \approx 58$  К. Для остальных температур контур усиления совпадает с модой резонатора частично. Диапазон температурной перестройки излучения лазеров составляет  $\Delta T \approx 15 - 20$  К, что соответствует диапазону перестройки по энергии  $\Delta E \approx 2,2$  мэВ ( $\Delta k \approx 15 \text{ см}^{-1}$ ). Полуширина линии излучения на полувысоте составляет около 0,2 мэВ ( $\Delta k \approx 1,6 \text{ см}^{-1}$ ) и определяется аппаратной функцией спектрометра. При этом  $k_0 T$  составляет  $\sim 4$  мэВ. Измерения расходимости пучка, показали, что она приблизительно равняется  $5^\circ$ .

Узкая ширина линии излучения и малая расходимость пучка позволяет сделать вывод, что излучение образцов происходит в лазерном режиме.

Специальных измерений мощности излучения для данных лазеров не проводилось. Но из сравнения величины их интегральной интенсивности излучения с интегральной интенсивностью лазеров на основе твердых растворов PbSSe с выходом излучения через торец, измеряемой на той же установке, и для которых мощность известна, можно сделать оценки, что мощность лазеров с вертикальным выводом излучения была не менее десятков мВт.

Таким образом, проведенное изучение оптических свойств твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) и гетероструктур на его основе позволило получить лазеры с вертикальным выводом излучения. Характеристики таких лазеров на данный момент далеки от идеальных. Поэтому для их дальнейшего совершенствования необходимо:

- улучшить качество гетерограниц, чтобы избежать паразитного рассеяния и увеличить добротность резонатора. Для этого, например, можно переходить с эпитаксиального роста на подложках  $\text{BaF}_2$  на подложки из полированного Si, на поверхности которого будут отсутствовать дефекты (сколы, ступеньки);
- осуществлять более эффективную накачку лазерных структур. Так как брэгговские зеркала вне стоп-зоны имеют последовательность интерференционных максимумов и минимумов, необходимо дополнительно настраивать источник возбуждения на максимум пропускания зеркала, чтобы минимизировать потери при отражении;
- в качестве активной области использовать квантово-размерные структуры (квантовые ямы и точки). Это позволит поднять рабочие температуры лазеров;
- в перспективе осуществлять электрическое возбуждение активной области вместо оптического. Что необходимо для более удобного использования таких структур в приборах.

## Заключение

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

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<sub>2</sub>. 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  $\Gamma$ -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 К) 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 К. 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  $Pb_{1-x}Eu_xTe/EuTe$  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<sup>-1</sup>). Полуширина линии излучения на полувысоте составляет около 0,2 мэВ ( $\Delta k \approx 1,6$  см<sup>-1</sup>) и определяется аппаратной функцией решеточного монохроматора.

В заключении автор выражает признательность своему научному руководителю И. И. Засавицкому за постановку задачи, полезные обсуждения. Глубоко благодарен сотрудникам лаборатории узкозонных полупроводников ОФТТ ФИАН Ю. Г. Селиванову за выращивание эпитаксиальных слоев и гетероструктур, Е. Г. Чижевскому за изготовление и подготовку образцов, и А. В. Бабушкину за помощь в работе.

### Список работ по теме диссертации

1. Пашкеев Д. А., Селиванов Ю. Г., Felder F., Засавицкий И. И. Зависимость спектров фотолюминесценции эпитаксиальных слоев твердого раствора  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $0 < x < 0.1$ ) от условий выращивания // ФТП. 2010. Т. 44, № 7. С. 891 - 896.
2. Пашкеев Д. А., Селиванов Ю. Г., Чижевский Е. Г., Ставровский Д. Б., Засавицкий И. И. Дисперсия показателя преломления эпитаксиальных слоев твердого раствора  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $0 < x < 1$ ) ниже края поглощения // ФТП. 2011. Т. 45, № 8. 1014 - 1020.
3. Пашкеев Д. А., Засавицкий И. И. Роль междолинного рассеяния в излучательной рекомбинации твердого раствора.  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $0 < x < 1$ ) // ФТП. 2013. Т. 46, № 6. С. 745 - 750.

### Тезисы докладов на конференциях

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

## Список литературы

1. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. Москва: Наука, 1968. 383 с.
2. Dalven R. A review of the semiconductor properties of PbTe, PbSe, PbS and PbO // *Infrared Physics*. 1969. Vol. 9, no. 4. Pp. 141 – 184.
3. Harman T.C., Melngailis I. Narrow gap semiconductors // *Applied Solid State Science* / ed. by R. Wolf. New York: Academic Press, 1974. Vol. 4. Pp. 1 - 94.
4. Dornhaus R., Nimtz G., Schlicht B. Narrow-gap semiconductors. Berlin: Springer-Verlag, 1983. 309 p.
5. Harman T. C. Narrow-gap semiconductor lasers // *The Physics of Semimetals and Narrow-Gap Semiconductors* / Ed. by D. L. Carter, A. T. Bate. Pergamon Press, 1971. Vol. 4. Pp. 363 – 382.
6. Засавицкий И. И. Инжекционные лазеры на основе узкозонных полупроводников и их применение // *Зарубежная радиоэлектроника*. 1974. № 10. С. 74 – 119.
7. Ishida A., Fujiyasu H., Ebe H., Shinohara K. Lasing mechanism of type-I PbSnTe-PbTeSe multiquantum well laser with doping structure // *J. Appl. Phys.* 1986. Vol. 59, no. 1. Pp. 3023 - 3027.
8. Melngailis I. Laser Development at Lincoln Laboratory // *The Lincoln Laboratory Journal*. 1990. Vol. 3, no. 3. Pp. 347 - 359.
9. Zogg H. Lead Chalcogenide Infrared Detectors Grown on Silicon Substrates // *Lead Chalcogenides: Physics and Applications* / ed. D. Khokhlov New-York: Taylor & Francis, 2003. Vol. 18. Pp. 587 – 615.
10. Rogalski A. Infrared detectors. New-York: CRC Press, 2011. P. 876.
11. Засавицкий И.И. Инфракрасная люминесценция и характеристики энергетического спектра полупроводников типа  $A^4B^6$  // *Труды ФИАН. Оптические и электрические свойства полупроводников*. 1993. Т. 224. С. 3-118.
12. Hill J. C., Montgomery G.P. Diode lasers for gas analysis: some characteristics // *Appl. Opt.* 1976. Vol. 15, no. 3. Pp. 748 – 754.
13. Хинкли Э. Д., Нилл К.В., Блум Ф. А. Инфракрасная спектроскопия с использованием перестраиваемых лазеров // *Лазерная спектроскопия атомов и молекул* / под ред. Г. Вальтера Москва: Мир, 1979. С. 155 - 235.
14. Баранов Г. С., Бритов А. Д., Бронников Д. К., Караваев С. М., Курбатов Л. Н. Исследование методом двойного ИК резонанса перехода  $2\nu_3-\nu_3$  молекул  $SF_6$

- переохлажденных в сверхзвуковом потоке // Квантовая электроника. 1984. Т. 11, № 2. С. 371 - 375.
15. Pustogov V.V., Kuhnemann F., Sumpf B., Heiner Y., Herr K. Pressure Broadening of NO<sub>2</sub> by NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He, Ar, and Kr Studied with TDLAS // Journal of Molecular Spectroscopy. 1994. Vol. 167, no. 2. Pp. 288 - 299.
  16. Preier H. Recent Advances in Lead-Chalcogenide Diode Lasers // Applied Physics. 1979. Vol. 20. Pp. 189 – 206.
  17. Blake T.A., Chackerian C.J., Podolske J.R. Prognosis for a mid-infrared magnetic rotation spectrometer for the in situ detection of atmospheric free radicals // Applied Optics. 1996. Vol. 35, no. 6. Pp. 973 - 985.
  18. Tacke M. New developments and applications of tunable IR lead salt lasers // Infrared Physics and Technology. 1995. Vol. 36, no. 1. Pp. 447 – 463.
  19. Mumma M., Kostiuk T., Cohen S., Buhl D., von Thuna P.C. Infrared heterodyne spectroscopy of astronomical and laboratory sources at 8.5 μm // Nature. 1975. Vol. 253. Pp. 514 – 516.
  20. Parvitte B., Thiébeaux C., Courtois D. Tunable heterodyne spectrometer in the 9 μm range with selected lead–salt diodes // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 1999. Vol. 55, no. 10. Pp. 2027 – 2037.
  21. Lehmann B., Wahlen M., Zumbunn R., Oeschger H., Schnell W. Isotope analysis by infrared laser absorption spectroscopy // Appl. Phys. 1977. Vol. 13, no. 2. Pp. 153 – 158.
  22. Koguchi N., Takahashi S. Double-heterostructure Pb<sub>1-x-y</sub>Cd<sub>x</sub>Sr<sub>y</sub>S/PbS/Pb<sub>1-x-y</sub>Cd<sub>x</sub>Sr<sub>y</sub>S lasers grown by molecular beam epitaxy // Appl. Phys. Lett. 1991. Vol. 58, no. 8. Pp. 799 – 800.
  23. Ishida A., Ohashi T., Wang S., Tsuchiya T., Ishino K., Inoue Y., Fujiyasu H. PbSnCaTe Films and PbSnCaTe/PbSnTe Superlattices Prepared by Molecular Beam Epitaxy // Jpn. J. Appl. Phys. 2002. Vol. 41. Pp. 3655-3657.
  24. Partin D. L. Lead salt quantum effect structures // IEEE J. Quantum Electron. 1988. Vol. 24, no. 8. Pp. 1716 - 1726.
  25. Das S.K., Suryanarayanan R. Preparation and optical and electrical properties of co-evaporated Pb<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>Te films // Thin Solid Films. 1989. Vol. 175. Pp. 221–226.
  26. Вест А. Химия твердого тела. Москва: Мир, 1988. с. 436.
  27. Salamanca-Young L., Partin D. L., Heremans J. P. Ordering and stability of Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Te alloys // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 63, no. 5. Pp. 1504 - 1508.



28. Partin D. L. Molecular-beam epitaxy of IV-VI compound heterojunctions and superlattices // *Semiconductors and Semimetals* / ed. by Willardson R. K., Beer A. C. Boston: Academic Press, 1991. Vol. 33. Pp. 311 – 336.
29. Ishida A., Matsuura S., Mizuno M., Fujiyasu H. Observation of quantum-size effects in optical transmission spectra of PbTe/Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Te superlattices // *Appl. Phys. Let.* 1987. Vol. 51, no. 7. Pp. 478 – 480.
30. Baumgartner E. W., Schwarzl T., Springholz G., Heiss W. Highly efficient epitaxial Bragg mirrors with broad omnidirectional reflectance bands in the midinfrared // *Appl. Phys. Let.* 2006. Vol. 89, no.5. Pp. 051110 – 051113.
31. Quack N., Rüst P., Blunier S., Dual J., Felder F., Rahim M., Fill M., Arnold M., Zogg H. A Comb Drive Actuated Vertically Moving Micromirror for Mid-Infrared Resonant Cavity Enhanced Detectors // *Microelectronic Engineering*. 2009. Vol. 86, no. 4 – 6. Pp. 1243-1246.
32. Böberl M., Heiss W., Schwarzl T., Wiesauer K., Springholz G. Midinfrared continuous-wave photoluminescence of lead-salt structures up to temperatures of 190 °C // *Appl. Phys. Let.* 2003. Vol. 82, no. 23. Pp. 4065 – 4067.
33. Rahim M., Khair A., Felder F., Fill M., Zogg H., Sigrist M. W. 5- $\mu$ m vertical external-cavity surface-emitting laser (VECSEL) for spectroscopic applications // *Appl. Phys. B*. 2010. Vol. 100, no. 2. Pp. 261-264.
34. Jewell J. L., Lee Y. H., McCall S. L., Harbison J. P., Florez L. T. Highfinesse (Al,Ga)As interference filters grown by molecular beam epitaxy // *Appl. Phys. Let.* 1988. Vol. 53, no. 8. Pp. 640 – 642.
35. Hastings S. R., de Dood M. J. A., Kim H., Marshall W., Eisenberg H. S., Bouwmeester D. Ultrafast optical response of a high-reflectivity GaAs/AlAs Bragg mirror // *Appl. Phys. Let.* 2005. Vol. 86, no. 3. Pp. 031109 – 031112.
36. Гуреев Д. М., Засавицкий И. И., Мацонашвили Б. Н., Шотов А. П. Определение зонных параметров твердых растворов Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te ( $0 \leq x \leq 0,23$ ) из спектров фотолюминесценции в магнитном поле // *ФТП*. 1978. Т. 12, № 4. С. 705 – 712.
37. Lowney J.R., Senturia S.D. Optical dielectric constant of Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te in the narrow-gap region // *J. Appl. Phys.* 1976. Vol. 47, no. 5. Pp. 1771 - 1774.
38. Martinez G., Schlüter M., Cohen M.L. Electronic structure of PbSe and PbTe. I. Band structures, densities of states, and effective masses // *Phys. Rev. B*. 1975. Vol. 11, no. 2. Pp. 651 – 659.

39. Гуреев Д. М., Даварашвили О. И., Засавицкий И. И., Мационашвили Б. Н., Шотов А. П. Фотолюминесценция полупроводниковых эпитаксиальных слоев  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  и  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  // ФТП. 1975. Т. 9, № 6. С. 1902 - 1908.
40. Schmutz L. E., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. Optical absorption of EuTe in high magnetic fields // Solid State Commun. 1978. Vol. 28, no. 8. Pp. 597 – 600.
41. Wachter P. Refractive index and dispersion of the europium-chalcogenides // Phys. Kondens. Materie. 1968. Vol. 8. Pp. 80 – 86.
42. J. O. Dimmock Optical Properties of the Europium Chalcogenides // IBM J. Res. Dev. 1970. Vol.14. Pp. 301 - 308.
43. Heiss W., Prechtl G., Springholz G. Giant tunability of exciton photoluminescence emission in antiferromagnetic EuTe // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63, no. 16. Pp. 165323 – 165328.
44. Yuan S., Krenn H., Springholz G., Ueta Y., Bauer G., McCann P. J. Magnetorefectivity of  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  epilayers and  $PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe$  multiple quantum wells // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 55, no. 7. Pp. 4607 – 4619.
45. Geist F., Herbst W., Mejía-García C., Pascher H., Rupprecht R., Ueta Y., Springholz G., Bauer G., Tacke M. Magneto-optical investigations of Eu-based diluted magnetic lead chalcogenides // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 56, no. 20. Pp. 13042 – 13053.
46. Heredia E., de Oliveira Rappl P. H., Motisuke P., Gazoto A. L., Iikawa F., Bra M. J. S. P. Giant effective g-factor in  $Pb_xEu_{1-x}Te$  epitaxial films // Appl. Phys. Let. 2008. Vol. 93, no. 3. Pp. 031903 – 031906.
47. Засавицкий И. И., Мазурин А. В., Селиванов Ю. Г., Цогг Г., Юрушкин А. В. Излучательные переходы на локализованные состояния Eu в твердом растворе  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 87, № 9. С. 584 - 587.
48. Suryanarayanan R., Das S. K. Growth and optical properties of  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  films ( $0 < x < 0.55$ ) // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 67, n. 3. Pp. 1612 - 1614.
49. Braunstein G., Dresselhaus G., Heremans J., Partin D. Magnetic properties of  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  grown by molecular-beam epitaxy // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 35, no. 4. Pp. 1969 - 1972.
50. Iida M., Shimizu T., Enomoto H., Ozaki H. Experimental Studies on the Electronic Structure of  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  // Jpn. J. Appl. Phys. 1993. Vol. 32. Pp. 4449-4453.
51. Schlüter M., Martinez G., Cohen M. L. Electronic charge densities in PbSe and PbTe // Phys. Rev. B. 1975. Vol. 11, no. 10. Pp. 3803 – 3813.
52. Littlewood P. B. The crystal structure of IV-VI compounds. I. Classification and description // J. Phys. C: Solid St. Phys. 1980. Vol. 13, no. 26. Pp. 4855 - 4873.
53. Абрикосов Н. Х, Шелимова Л. Е.. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^4B^6$ . Москва: Наука, 1975. С. 141-184.

54. Parada N. J., Pratt G. W. Jr. New Model for Vacancy States in PbTe // *Phys. Rev. Lett.* 1969. Vol. 22, no. 5. Pp. 180 – 182.
55. Parada N. J. Localized Defects in PbTe // *Phys. Rev. B.* 1971. Vol. 3, no. 6. Pp. 2042 – 2055.
56. Wachter P. Europium Chalcogenides: EuO, EuS, EuSe and EuTe // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* / Ed. Gschneider K.A., Eyring L. R. North-Holland, Amsterdam: Elsevier, 1979. Vol. 2. Pp. 507 - 574.
57. Mauger A., Godart C. The magnetic, optical, and transport properties of representatives of a class of magnetic semiconductors: the europium chalcogenides // *Physics Reports.* 1986. Vol. 141, № 2 – 3. Pp. 51 – 176.
58. Голубков А.В., Гончарова Е.В., Жузе В.И., Логинов Г.М., Сергеева В.М., Смирнов И.А. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов, Ленинград: Наука, 1973. С. 238 – 290.
59. Метфессель З., Маттис Д. Магнитные полупроводники. Москва: Мир, 1972. С. 406.
60. Kasuya T. s-f exchange interactions and magnetic semiconductors // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 1972. Vol. 3, № 2. Pp. 131 - 164.
61. Oliveira N. F. Jr, Foner S., Shapira Y., Reed T. B. EuTe. I. Magnetic Behavior of Insulating and Conducting Single Crystals // *Phys. Rev. B.* 1972. Vol. 5, № 7. Pp. 2634 - 2646.
62. Shapira Y., Foner S., Oliveira N. F. Jr, Reed T. B. EuTe. II. Resistivity and Hall Effect // *Phys. Rev. B.* 1972. Vol. 5, no. 7. Pp. 2647 - 2657.
63. Ishida A., Matsuura S., Mizuno M., Sase Y., Fujiyasu H. Properties of Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Te films prepared by hot-wall epitaxy // *J. Appl. Phys.* 1988. Vol. 63. 4572 - 4574.
64. Karczewski G., Furdyna J. K., Partin D. L., Thrush C. N., Heremans J. P. Far-infrared investigation of band-structure parameters and exchange interaction in Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Te films // *Phys. Rev. B.* 1992. Vol. 46, no. 20. Pp. 13331 - 13338.
65. Geist F., Herbst W., Mejía-García C., Pascher H., Rupprecht R., Ueta Y., Springholz G., Bauer G., Tacke M. Magneto-optical investigations of Eu-based diluted magnetic lead chalcogenides // *Phys. Rev. B.* 1997. Vol. 56, no. 20. Pp. 13042 - 13053.
66. Krenn H., Herbst W., Pascher H., Ueta Y., Springholz G., Bauer G. Interband Faraday and Kerr rotation and magnetization of Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Te in the concentration range 0 < x ≤ 1 // *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 60, no. 11. Pp. 8117 – 8128.
67. Górska M., Anderson J. R., Kido G., Golacki Z. Magnetization and susceptibility of Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Te // *Solid State Commun.* 1990. Vol. 75, no. 4. Pp. 363 - 367.

68. Górska M., Anderson J. R., Peng J. L., Oka Y., Y-Jen J., Mogi I., Ravot D., Gołacki Z. Concentration dependence of the exchange interaction in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  // *Phys. Rev. B*. 1997. Vol. 55, no. 7. Pp. 4400 - 4404.
69. Селиванов Ю. Г., Чижевский Е. Г., Мартовицкий В. П., Кнотько А. В., Засавицкий И. И. Выращивание эпитаксиальных слоев  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  и периодических структур на их основе методом молекулярно-лучевой эпитаксии // *Неорганические материалы*. 2010. Т. 46, № 8. С. 1183 - 1190.
70. Herman M. A., Sitter H. *Molecular Beam Epitaxy*. Berlin: Springer-Verlag, 1989. 383 p.
71. Paparoditis C., Suryanarayanan R. Preparation of rare earth chalcogenide thin films by the co-evaporation technique // *J. Cryst. Growth*. 1972. Vol. 13-14. Pp. 389 – 392.
72. Partin D. L. Lead-europium-selenide-telluride grown by molecular beam epitaxy // *J. of Electronic Materials*. 1984. Vol. 13, № 3. Pp. 493 - 504.
73. Springholz G. *Molecular beam epitaxy of IV – VI heterostructures and superlattices // Lead chalcogenides: physics and applications / ed. D. Khokhlov New-York: Taylor & Francis, 2003. Vol. 18. Pp. 123 – 209.*
74. Кучис Е.В. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования. Москва: Радио и связь, 1990. С. 174.
75. Брандон Д., Каплан У. *Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля*. Москва: Техносфера, 2004. С. 83.
76. Пашкеев Д. А., Селиванов Ю. Г., Felder F., Засавицкий И. И. Зависимость спектров фотolumинесценции эпитаксиальных слоев твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $0 < x < 0.1$ ) от условий выращивания // *ФТП*. 2010. Т. 44, № 7. С. 891 - 896.
77. Грибковский В. П. *Теория поглощения и испускания света в полупроводниках*. Минск: Наука и техника, 1975. 464 с.
78. Heiss W., Kirchschrager R., Springholz G., Chen Z., Debnath M., Oka Y. Magnetic polaron induced near-band-gap luminescence in epitaxial  $\text{EuTe}$  // *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 70, no. 3. Pp. 035209.
79. Пашкеев Д. А., Засавицкий И. И. Роль междолинного рассеяния в излучательной рекомбинации твердого раствора.  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $0 < x < 1$ ) // *ФТП*. 2013. Т. 46, № 6. С. 745 - 750.
80. Волков Б. А., Панкратов О. А., Сазанов А. В. Зонная структура твердых растворов на основе соединений  $\text{A}^4\text{B}^6$  // *ФТТ*. 1984. Т. 26, № 2. С. 430 - 435.
81. Dimmock J. O.  *$k\cdot p$  theory for the conduction and valence band  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  and  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  alloys // The Physics of Semimetals and Narrow-Gap Semiconductors / ed. D. L. Carter and R. T. Bate, New-York: Pergamon Press, 1971. Pp. 319 - 330.*

82. Dimmock J. O., Hanus J., Feinleib J. Multiplet Structure in the Reflectance Spectra of Europium Chalcogenides // *J. Appl. Phys.* 1970. Vol. 41, no. 3. Pp. 1088 - 1089.
83. Cho S. J. Spin-Polarized Energy Bands in Eu Chalcogenides by the Augmented-Plane-Wave Method // *Phys. Rev. B.* 1970. Vol. 1, no. 12. Pp. 4589 - 4603.
84. Mathi Jaya S., Nolting W. Quasiparticle bandstructure of antiferromagnetic EuTe // *J. Phys. Condens. Matter.* 1997. Vol. 9, no. 47. Pp. 10439 - 10456.
85. Dimmock J.O Optical Properties of the Europium Chalcogenides // *IBM J. Res. Dev.* 1970. Vol. 14, no. 3. Pp. 301 - 308.
86. Akimoto R., Kobayashi M., Suzuki T. Electron-Phonon Interaction at Magnetic Exciton State in Europium Chalcogenides // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1994. Vol. 63. 4616 - 4628.
87. Gruneis A., Hummer K., Marsman M., Kresse G. Nonlinear behavior of the band gap of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) from first principles // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 78, no. 16. Pp. 165103 - 165111.
88. Schluter M., Martinez G., Cohen M. L. Pressure and temperature dependence of electronic energy levels in PbSe and PbTe // *Phys. Rev. B.* 1975. Vol. 12, no. 2. Pp. 650 - 658.
89. Калитеевский Н. И. Волновая оптика. Санкт-Петербург: Лань, 2008. С. 135.
90. Piprek J. Semiconductor Optoelectronic Devices: Introduction to Physics and Simulation. San Diego: Academic Press, 2003. P. 88.
91. Kuzmenko A. B. Kramers-Kronig-constrained variational analysis of optical data // *Rev. Sci. Instrum.* 2005. Vol. 76. Pp. 083108 - 083118.
92. Lucarini V., Saarinen J.J., Peiponen K. E., Vartiainen E.M. Kramers–Kronig Relations in Optical Materials Research. Berlin: Springer-Verlag, 2005. 160 p.
93. Зельдович Я. Б., Мышкис А. Д. Элементы прикладной математики. Москва: Наука, 1972. С. 527.
94. Klein J. D., Yen A., Cogan S. F. Determining thin film properties by fitting optical transmittance // *J. Appl. Phys.* 1990. Vol. 68. 1825 - 1830.
95. Boyd J.T. Theory of parametric oscillation phase matched in GaAs thin-film waveguides // *IEEE J. Quantum Electron.* 1972. Vol. 8, no. 10. Pp. 788 - 796.
96. Zemel J. N., Jensen J. D., Schoolar R. B. Electrical and Optical Properties of Epitaxial Films of PbS, PbSe, PbTe, and SnTe // *Phys. Rev.* 1965. Vol. 140, no. 1A. Pp. A330 - A342.
97. Piccioli N., Beson J. M., Balkanski M. Optical constants and band gap of PbTe from thin film studies between 25 and 300°K // *J. Phys. Chem. Solids.* 1974. Vol. 35, no. 8. Pp. 971 - 977.

98. Глобус Т. Р., Гельмонт Б. Л., Гейман К. И., Кондрашев В. Е., Матвеев А. В. Оптическое поглощение и зонная структура PbTe // ЖЭТФ. 1981. Т. 80, № 5. С. 1926 - 1939.
99. Yuan S., Krenn H., Springholz G., Bauer G. Dispersion of absorption and refractive index of PbTe and  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $x < 0.05$ ) below and above the fundamental gap // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 47, no. 12. Pp. 7213 - 7226.
100. Feit Z., Woods R., Kostyk D., Papez R., Mantz Y.A., Cummings M., Mantz A.W. Measurements of the refractive index of PbEuTe in the 3–10- $\mu$ m region of the infrared // Appl. Optics. 1993. Vol. 32, no. 6. Pp. 966 - 970.
101. Chamberlain J., Gibbs J.E., Gebbie H.A. The determination of refractive index spectra by fourier spectrometry // Infrared Physics. 1969. Vol. 9, no. 4. Pp. 185 – 209.
102. Кардона Ю. П. Основы физики полупроводников. Москва: Физматлит, 2002. С. 225.
103. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. Москва: Наука, 1973. С. 69.
104. Gerard A., Burch J.M. Introduction to Matrix Method in Optics. London: JohnWiley&Sons, 1994. p. 26.
105. Пашкеев Д. А., Селиванов Ю. Г., Чижевский Е. Г., Ставровский Д. Б., Засавицкий И. И. Дисперсия показателя преломления эпитаксиальных слоев твердого раствора  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $0 < x < 1$ ) ниже края поглощения // ФТП. 2011. Т. 45, № 8. 1014 - 1020.
106. Schwarzl T., Heib W., Springholz G. Ultra-high-finesse IV–VI microcavities for the midinfrared // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 75. Pp. 1246 - 1248.
107. Heiss W., Schwarzl T., Roither J., Springholz G., Aigle M., Pascher H., Biermann K., Reimann K. Epitaxial Bragg mirrors for the mid-infrared and their applications // Prog. Quantum Electron. 2001. Vol. 25, no. 5-6. Pp. 193 - 228.
108. Sale T. E. Vertical cavity surface emitting lasers. Taunton: Reseach Studies Press, 1995. P. 40.
109. Stanley R. P., Houdré R., Oesterle U., Gailhanou M., Ilegems M. Ultrahigh finesse microcavity with distributed Bragg reflectors // Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 65, no. 15. Pp. 1883 - 1885.
110. Пашкеев Д. А., Селиванов Ю. Г., Засавицкий И. И. 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.

## Приложение

Программа для расчета спектров пропускания многослойных структур написана в программной среде Matlab на основе метода матрицы переноса пункт 3.3.3. Она состоит из пяти модулей. Основной модуль `bragg_m`, в котором рассчитываются значения матрицы переноса для каждой длины волны излучения. Модули для задания изменения дисперсии показателя преломления  $N$  в комплексной форме для каждого слоя `n_str` и задания толщин каждого слоя `size_str`. Модули для расчета изменения амплитуды пропускания `m_b_pa` и изменения фазы волны `d_b` для каждой гетерограницы.

Текст программы с пояснениями:

Основной модуль `bragg_m`:

```
function X3 = bragg_m(q, lam, ltag, tet, a, n1, n2)

% q - количество слоев
% lam - вектор длин волн в мкм, для которых рассчитывается пропускание
% ltag - целевая длина волны излучения
% tet - угол падения излучения на образец
% a - ширина активной области
% n1 - значение показателя преломления первого слоя в брэгговском зеркале
% n2 - значение показателя преломления второго слоя в брэгговском зеркале
% s - матрица переноса

jj = length(lam);
X3 = zeros(1, jj); % объявление вектора для записи результата
n = n_str(q, jj, lam, n1, n2); % показатель преломления для каждого слоя
d = size_str(q, a, ltag, n1, n2) % толщина каждого слоя

for j = 1:jj % цикл для расчета матрицы переноса для определенной  $\lambda$ 

    tetj = tet;
    tetj = asin(n(1, j) ./ n(2, j) .* sin(tetj)); % угол для прошедшего излучения
    s = m_b_pa(tetj, tetj, n(1, j), n(2, j)); % расчет матрицы для амплитуды на
    первой границе, модуль m_b_pa

    for i = 2:q-1 % расчет для каждой границе

        dph = d_b(tetj, n(i, j), lam(j), d(i)); % расчет матрицы для изменения фазы
        на каждой границе, модуль d_b
        s = s*dph;
        tetj = tetj;
        tetj = asin(n(i, j) ./ n(i+1, j) .* sin(tetj));
        m = m_b_pa(tetj, tetj, n(i, j), n(i+1, j)); % расчет матрицы для амплитуды на
        каждой границе, модуль m_b_pa
        s = s*m;
    end

    X3(j) = (abs(s(2, 1)/s(1, 1))).^2; % рассчитывается отражение структуры для j-
    ой длины волны, формула (3.11)

end

end

end
```

Модуль определения показателя преломления для каждого слоя n\_str:

```
function X3 = n_str(q,jj,lam,n1,n2)

% показатель преломления задается для каждого слоя и каждой длины волны для
которой рассчитывается матрица переноса. Матрица показателя преломления
состоит из q - количество строк (соответствует количеству слоев) и jj -
количество столбцов (соответствует количеству длин волн). Для каждого слоя
дисперсия N выражается явно и в комплексной форме, т.е.  $N = N_r + iN_{im}$ 

X3 = zeros(q,jj);

% задание показателя преломления для воздуха
X3(1,1:end) = 1.0;

% в качестве примера задание показателя преломления для микрорезонатора,
состоящего из 13 слоев, без учета поглощения
% первое зеркало
% показатель преломления для слоев Pb0.95Eu0.05Te:
X3(2,1:end) = (18.65+3.55*(lam*1.0e+6).^2.0./((lam*1.0e+6).^2.0-3.20) +
8.0*(lam*1.0e+6).^2.0./((lam*1.0e+6).^2.0-2000)).^(1/2);
X3(4,1:end) = (18.31+3.55*(lam*1.0e+6).^2.0./((lam*1.0e+6).^2.0-3.20) +
8.0*(lam*1.0e+6).^2.0./((lam*1.0e+6).^2.0-2000)).^(1/2);
X3(6,1:end) = (18.57+3.55*(lam*1.0e+6).^2.0./((lam*1.0e+6).^2.0-3.20) +
8.0*(lam*1.0e+6).^2.0./((lam*1.0e+6).^2.0-2000)).^(1/2);

% показатель преломления для слоев EuTe:
X3(3,1:end) = (3.693+1.1*(lam*1.0e+6).^2.0./((lam*1.0e+6).^2.0-0.26) + 0.1
*(lam*1.0e+6).^2.0./((lam*1.0e+6).^2.0-4000)).^(1/2);
X3(5,1:end) = (3.693+1.1*(lam*1.0e+6).^2.0./((lam*1.0e+6).^2.0-0.26) + 0.1
*(lam*1.0e+6).^2.0./((lam*1.0e+6).^2.0-4000)).^(1/2);
X3(7,1:end) = (3.693+1.1*(lam*1.0e+6).^2.0./((lam*1.0e+6).^2.0-0.26) + 0.1
*(lam*1.0e+6).^2.0./((lam*1.0e+6).^2.0-4000)).^(1/2);

% активная область Pb0.99Eu0.01Te:
X3(8,1:end) = (31.35+1.75*(lam*1.0e+6).^2.0./((lam*1.0e+6).^2.0-10.6) +
29.0*(lam*1.0e+6).^2.0./((lam*1.0e+6).^2.0-2500)).^(1/2);

% второе зеркало
% показатель преломления для слоев Pb0.95Eu0.05Te:
X3(10,1:end) = (18.57+3.55*(lam*1.0e+6).^2.0./((lam*1.0e+6).^2.0-3.20) +
8.0*(lam*1.0e+6).^2.0./((lam*1.0e+6).^2.0-2000)).^(1/2);
X3(12,1:end) = (18.40+3.55*(lam*1.0e+6).^2.0./((lam*1.0e+6).^2.0-3.20) +
8.0*(lam*1.0e+6).^2.0./((lam*1.0e+6).^2.0-2000)).^(1/2);
X3(14,1:end) = (18.26+3.55*(lam*1.0e+6).^2.0./((lam*1.0e+6).^2.0-3.20) +
8.0*(lam*1.0e+6).^2.0./((lam*1.0e+6).^2.0-2000)).^(1/2);

% показатель преломления для слоев EuTe:
X3(9,1:end) = (3.693+1.1*(lam*1.0e+6).^2.0./((lam*1.0e+6).^2.0-0.26) + 0.1
*(lam*1.0e+6).^2.0./((lam*1.0e+6).^2.0-4000)).^(1/2);
X3(11,1:end) = (3.693+1.1*(lam*1.0e+6).^2.0./((lam*1.0e+6).^2.0-0.26) + 0.1
*(lam*1.0e+6).^2.0./((lam*1.0e+6).^2.0-4000)).^(1/2);
X3(13,1:end) = (3.693+1.1*(lam*1.0e+6).^2.0./((lam*1.0e+6).^2.0-0.26) + 0.1
*(lam*1.0e+6).^2.0./((lam*1.0e+6).^2.0-4000)).^(1/2);

% задание показателя преломления для BaF2
X3(15,1:end) = n_baf2(lam);

end
```

Модуль для задания размера структуры size\_str:

```
function X3 = size_str(q,a,ltag,n1,n2)
```



```

% размер структуры должен быть в метрах

la = 1/ltag*1.0e-2
n = n_str(q,1,la,n1,n2) % расчет N для целевой длины волны
X3 = zeros(1,q);
X3(1)= 1.0; % задание толщины первого слоя (в данной программе не имеет
значения какая величина)
X3(q) = 1.0; % задание толщины последнего слоя (в данной программе не имеет
значения какая величина)

for i = 2:q-1
    X3(i)= la/(4*n(i));
end

X3(8)= la/n(8); % задание толщины активного слоя

end

```

Модули для расчета изменения амплитуды пропускания  $m\_b\_pa$ :

```

function X3 = m_b_pa(teti,tetj,ni,nj)

% расчет изменения амплитуды проводится по формуле (3.8)

tij = 2*ni*cos(teti)/(nj*cos(teti)+ni*cos(tetj)); % расчет пропускания по
формуле (3.10)
rij = (nj*cos(teti)-ni*cos(tetj))/(nj*cos(teti)+ni*cos(tetj)); % расчет
отражения по формуле (3.10)

m = zeros(2,2) + 1;
m(1,2) = rij;
m(2,1) = rij;
X3 = 1/tij*m; % окончательный результат

end

```

Модули для расчета изменения фазы волны  $d\_b$ :

```

function X3 = d_b(tetj,nj,lam,dj)

% расчет изменения фазы проводится по формуле (3.9)

dFj = 2*pi*nj*cos(tetj)*dj/lam; % расчет сдвига фазы по формуле (3.9)

X3 = zeros(2,2);

X3(1,1) = exp(-1i*dFj);
X3(2,2) = exp(1i*dFj);

end

```