

С. В. Власова, А. Б. Власов, П. Ю. Шапочкин

## Особенности излучения лазерных диодов в различных температурных интервалах

В литературе практически отсутствуют сведения об изменении характеристик спектра излучения промышленных полупроводниковых лазерных диодов в широком интервале температур, в том числе при криогенных температурах. Тем не менее данная информация является определяющей при выборе конкретных лазерных диодов для промышленных устройств. Проведено экспериментальное исследование особенностей спектров излучения лазерных полупроводниковых диодов, изготовленных на основе твердого четверного раствора AlGaInP в области температур 50–300 К. Спектр излучения исследовался при помощи монохроматора МДР-23 с установленным CCD-детектором. Исследование показало, что температура эксплуатации лазерного диода определяет характер спектра излучения, в частности происходит преобладание вынужденного или индуцированного излучения, в том числе изменяется диапазон длин волн излучения. Полагается, что в диапазоне температур от 50 до 300 К в объеме материала лазерного диода реализуются процессы, в результате которых изменяется значение ширины запрещенной зоны, уменьшающейся примерно на 4,2–4,5 % от величины, соответствующей температуре 50 К. Расчет значения температурного коэффициента изменения ширины запрещенной зоны  $\beta$  показал, что в температурном интервале от 50 до 300 К значение  $\beta$  изменяется по абсолютной величине в 2–3 раза. В работе предложен новый экспериментальный метод определения энергий ионизации экситонных уровней, который имеет практическое применение для контроля электрофизических параметров полупроводниковых материалов, применяемых при изготовлении промышленных полупроводниковых лазеров. Достоинством предложенного метода является возможность получить качественную и количественную информацию об экситонном спектре материала лазерного диода непосредственно в области  $p$ - $n$  перехода, в которой формируется лазерное излучение.

**Ключевые слова:** полупроводниковые лазерные диоды, спектры излучения, ширина запрещенной зоны, влияние температуры, энергия экситонов.

### Введение

Полупроводниковые (п/п) лазеры на основе гетероструктур используются в различных областях науки, техники, медицины. В процессе эксплуатации серийных полупроводниковых лазеров обнаруживаются некоторые особенности их эксплуатационных характеристик, которые не находят отражения в паспортных данных [1; 2]. В то же самое время эти особенности могут проявлять себя при практическом использовании п/п лазеров.

В настоящее время идет поиск расширения возможностей использования полупроводниковых лазеров в различных устройствах и приборах. Одним из существенных аспектов таких исследований является изучение влияния температуры на параметры лазерного излучения. В работе изучаются характеристики излучения серийно выпускаемых полупроводниковых лазерных диодов в широкой области температур от 50 до 300 К и анализируются причины, вызывающие изменение характеристик излучения лазера.

### Материалы и методы

В работе исследовались серийно выпускаемые полупроводниковые лазерные диоды (изготовленные на основе четверного твердого раствора AlGaInP) двух различных марок с близкими рабочими характеристиками: малая выходная мощность (порядка 5 мВт); длина волны около 635 нм; рабочее напряжение не более 2,3 В у первого лазерного диода ( $L_1$ ) и 2,8 В у второго ( $L_2$ ); ток накачки менее 23 мА ( $L_1$ ) и менее 35 мА ( $L_2$ ); рабочий ток не более 30 мА ( $L_1$ ) и не более 45 мА ( $L_2$ ). Изучалось воздействие температуры на характер спектра излучения и длину волны  $\lambda$  излучения. Стабилизация температуры осуществлялась в вакуумном гелиевом криостате замкнутого цикла Cryomech ST15. Спектр излучения исследовался при помощи монохроматора МДР-23 с установленным CCD-детектором.

### Результаты и обсуждение

Показано, что для любой из рассмотренных температур спектр излучения является многомодовым (рис. 1), в том числе и для указанного в паспортных данных лазера рабочего интервала температур 233–313 К. Отмечено, что общий контур спектра излучения изменяется по мере изменения температуры (рис. 2). Как видно из данных рис. 2, в интервале температур 270–298 К излучение лазера является спонтанным, с понижением температуры отдельные моды подавляются, доля индуцированного излучения возрастает. Из рис. 2 можно

сделать вывод, что указанному в паспортных данных рабочему интервалу температур соответствует как спонтанное, так и частично вынужденное излучение.

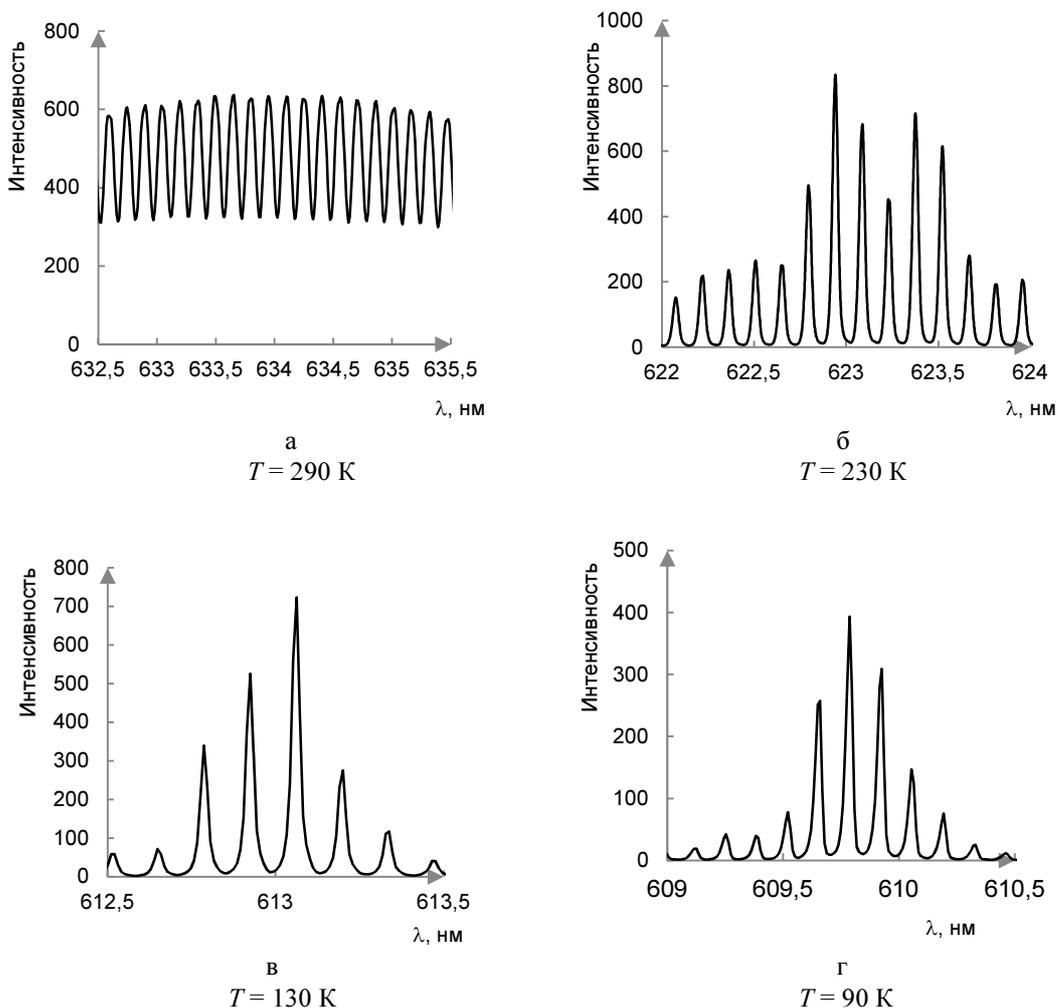


Рис. 1. Влияние температуры на спектральный состав излучения полупроводникового лазерного диода (AlGaInP)  
 Fig. 1. The influence of temperature on the spectral composition of semiconductor laser diode (AlGaInP) radiation

Из рис. 1 и 2 видно, что излучение лазерного диода при любой температуре лежит в некотором интервале длин волн. В дальнейшем длиной волны излучения лазера при конкретной температуре будем считать длину волны, соответствующую максимальному значению интенсивности лазерного излучения в спектре, измеренном при данной температуре. Как известно, ширина запрещенной зоны  $E_g$  связана с длиной волны лазерного излучения следующим соотношением ( $h$  – постоянная Планка,  $c$  – скорость света в вакууме) [3]:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda}. \tag{1}$$

Ширина запрещенной зоны полупроводников, как правило, уменьшается с ростом температуры [4; 5]. Это подтверждается результатами выполненного авторами эксперимента (рис. 3, а) для лазеров на основе твердого четверного раствора AlGaInP. Показано, что в исследуемом интервале температур зависимость  $E_g(T)$  является нелинейной. Количественно воздействие температуры на ширину запрещенной зоны оценивается температурным коэффициентом изменения ширины запрещенной зоны [4]:

$$\beta = \frac{E_{g2} - E_{g1}}{T_2 - T_1}, \tag{2}$$

где  $E_{g1}$  и  $E_{g2}$  – ширина запрещенной зоны полупроводника при температуре  $T_1$  и  $T_2$  соответственно.

Для лазера  $L_1$  на графике зависимости  $E_g(T)$  можно выделить два участка с различными значениями показателя  $\beta$ : первый – на участке температур от 50 до 130 К, второй – на участке от 150 до 270 К (рис. 3, а, кривая 1). Величина температурного коэффициента изменения ширины запрещенной зоны  $\beta = -2,38 \cdot 10^{-4}$  эВ/К для низкотемпературного участка и  $\beta = -4,62 \cdot 10^{-4}$  эВ/К для высокотемпературного участка.

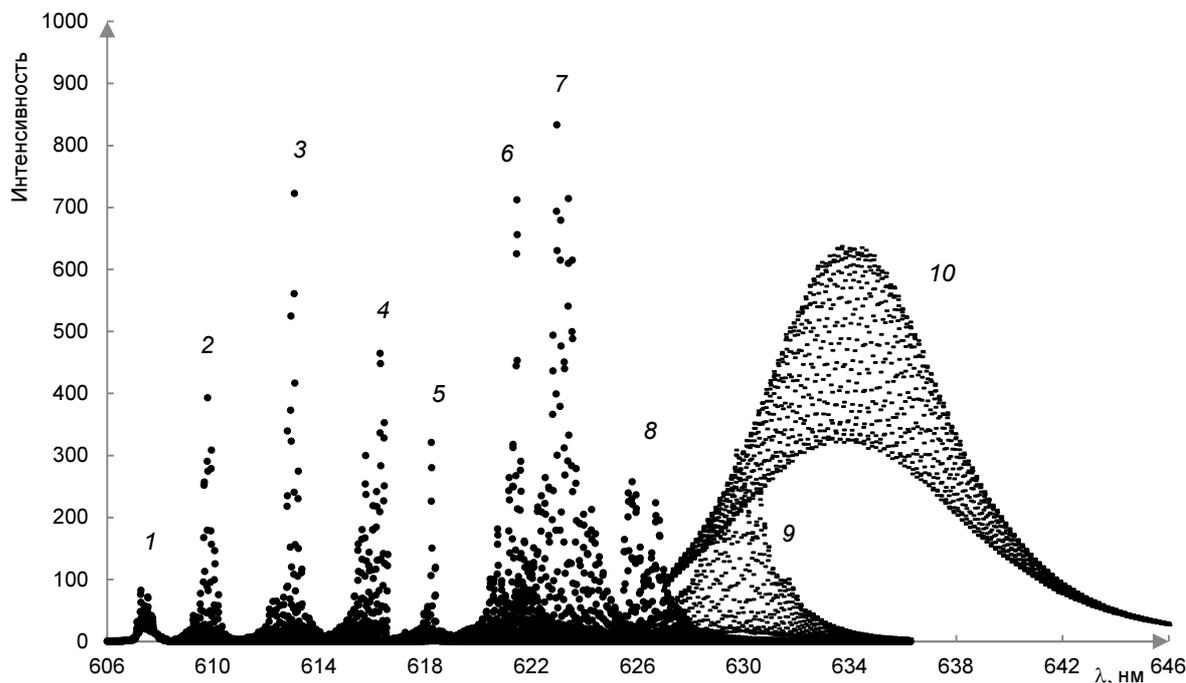


Рис. 2. Спектры излучения полупроводникового лазерного диода AlGaInP ( $L_2$ ) при различных температурах (ток накачки составляет 1,2 от значения порогового тока): 1 – 50 К; 2 – 90 К; 3 – 130 К; 4 – 160 К; 5 – 180 К; 6 – 210 К; 7 – 230 К; 8 – 250 К; 9 – 210 К; 10 – 290 К  
 Fig. 2. The emission spectra of the semiconductor laser diode AlGaInP ( $L_2$ ) at different temperatures (the pump current is 1.2 times the threshold current): 1 – 50; 2 – 90; 3 – 130; 4 – 160; 5 – 180; 6 – 210; 7 – 230; 8 – 250; 9 – 210; 10 – 290 K

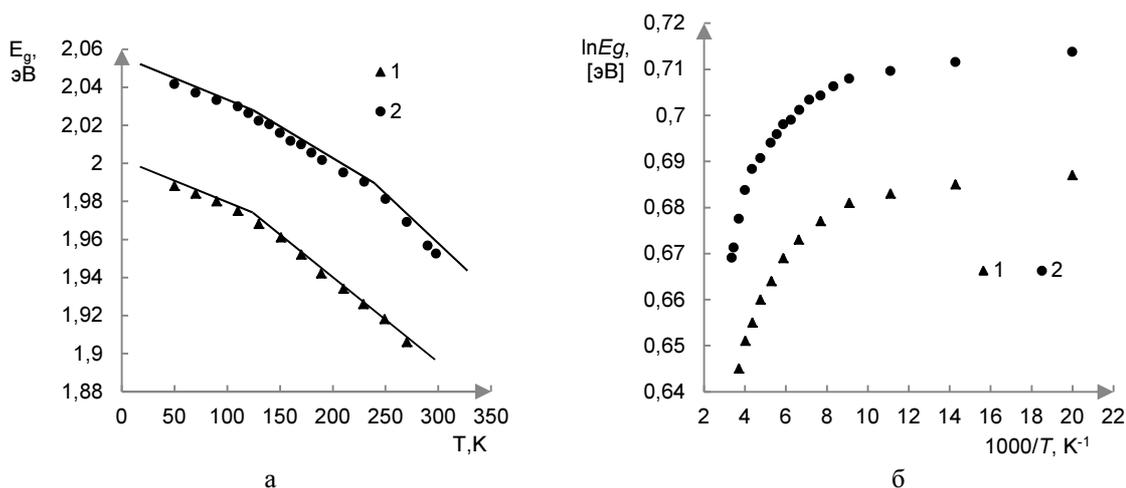


Рис. 3. Зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$  от температуры (а) и натурального логарифма ширины запрещенной зоны  $\ln E_g$  от обратной температуры (б) для полупроводникового лазера AlGaInP: 1 – диод  $L_1$ ; 2 – диод  $L_2$   
 Fig. 3. The dependence of the width of the forbidden zone  $E_g$  on temperature (а) and the natural logarithm of the width of the forbidden zone  $\ln E_g$  on the inverse temperature (б) for the semiconductor laser AlGaInP: 1 –  $L_1$  diode; 2 –  $L_2$  diode

Для лазера  $L_2$  на зависимости  $E_g(T)$  можно выделить три температурных интервала, которым соответствуют различные значения коэффициента  $\beta$ : первый – от 50 до 130 К, второй – от 130 до 250 К, третий – от 250 до 300 К (рис. 3, а, кривая 2). Коэффициент  $\beta = -2,04 \cdot 10^{-4}$  эВ/К для первого (низкотемпературного) участка. На втором участке (средний интервал температур)  $\beta = -3,2 \cdot 10^{-4}$  эВ/К. На третьем (высокотемпературном) участке  $\beta = -6,5 \cdot 10^{-4}$  эВ/К.

В литературе авторами не найдено сведений о коэффициенте  $\beta$  для четверных твердых растворов AlGaInP. Материалы, широко используемые в изготовлении полупроводниковых лазеров, имеют тот же порядок величины  $\beta$ , который получен в эксперименте, а именно:  $\beta = -5,0 \cdot 10^{-4}$  эВ/К (GaAs) и  $\beta = -5,5 \cdot 10^{-4}$  эВ/К (AlSb) [4].

Влияние температуры на зонную структуру кристалла обусловлено двумя основными эффектами: тепловым расширением решетки, связанным с зависимостью уровней энергии носителей от объема элементарной ячейки, и электрон-фононным взаимодействием [6]. Отметим, что в полной теории рассматриваются и другие факторы. Мы предположили, что анализ зависимости  $\ln E_g \left( \frac{1}{T} \right)$  предоставит возможность определить

энергию активации процессов, влияющих на изменение ширины запрещенной зоны. Действительно, построение зависимостей натурального логарифма ширины запрещенной зоны  $\ln E_g$  от обратной температуры (представленных на рис. 3, б) в "растянутом масштабе", позволило более точно определить энергию  $E_i$  активации процессов, влияющих на изменение ширины запрещенной зоны. Энергия активации  $E_i$  в конкретном температурном интервале определялась по соотношению

$$E_i = k \frac{\ln E_{g2} - \ln E_{g1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}, \quad (3)$$

где  $E_{g1}$  – ширина запрещенной зоны, соответствующей началу температурного интервала,  $E_{g2}$  – ширина запрещенной зоны, соответствующей окончанию температурного интервала,  $k$  – постоянная Больцмана.

Поскольку излучение лазерного диода образуется за счет рекомбинации электрона и дырки в  $p$ - $n$  переходе, обратим внимание на факторы, влияющие на этот процесс. Рассматриваются несколько механизмов рекомбинации, при которых возникает излучение в полупроводнике [7]. В ходе прямой рекомбинации происходит переход электрона из зоны проводимости в валентную зону, где он рекомбинирует с дыркой, в результате возникает излучение с длиной волны, связанной с шириной запрещенной зоны соотношением (1). Обсуждаются и другие возможности. Вместо того чтобы непосредственно рекомбинировать с дыркой, электрон может сначала образовать с ней экситон, спустя некоторое время экситон может аннигилировать, испустив квант света с энергией, меньше чем ширина запрещенной зоны. Особенность этого механизма заключается в том, что экситон длительное время может оставаться неподвижным и не давать вклада в излучение, тем не менее существенная доля рекомбинационного излучения может быть обусловлена именно этим процессом [7]. Например, в чистом кремнии (при температуре 83 К) примерно 5/6 рекомбинационного излучения обусловлено собственно рекомбинацией через экситоны [7]. Отмечается, что соединения типа  $A^{III}B^V$ , легированные различными примесями, также демонстрируют излучение, возникающее в результате аннигиляции экситонов, связанных на различных несовершенствах кристаллической решетки.

Авторами проанализирована возможность корреляции найденных в эксперименте значений энергии активации  $E_i$  с энергетическим спектром экситонов. Энергетический спектр экситона Ванье – Мотта имеет вид [7]:

$$E = -\frac{R_{ex}}{n^2}, \quad (4)$$

где  $n$  – целое число;  $R_{ex}$  имеет смысл энергии ионизации экситона, которая отсчитывается от дна зоны проводимости до состояния с  $n = 1$  (основное состояние экситона).

Результаты обработки экспериментальных данных представлены в табл. 1 (для лазера  $L_1$ ) и в табл. 2 (для лазера  $L_2$ ). Из расчетов следует, что величина  $R_{ex} = 26,512$  мэВ для лазера  $L_1$  и  $R_{ex} = 52,375$  мэВ для лазера  $L_2$ . В столбцах II и III приведены расчетные значения номеров уровней и значения энергий ионизации экситона, с достаточной степенью точности удовлетворяющие соотношению (4).

Анализ данных, представленных в табл. 1 и 2, позволяет заключить, что наблюдается удовлетворительное совпадение экспериментально определенных значений энергии активации  $E_i$  и расчетных значений энергии ионизации экситонных уровней  $E_{рас}$ . Это позволяет сделать вывод, что энергии активации  $E_i$ , полученные в эксперименте, представляют именно энергии ионизации (или глубину залегания относительно дна зоны проводимости) экситонных уровней. Обратим внимание, что формула (4) дает энергию экситона без учета

движения его центра масс. Учет движения центра масс экситона, согласно [7], приводит к тому, что линии энергетического спектра экситона расширяются в зоны. По нашему мнению, этим можно объяснить тот факт (табл. 2), что в температурных интервалах 230–190 К и 190–170 К наблюдаются близкие значения энергии ионизации экситонного уровня: 0,533 мэВ и 0,565 мэВ. Возможно, эти энергии соответствуют одному и тому же значению  $n$ , равному 10.

Таблица 1. Расчетные  $E_{\text{рас}}$  и экспериментально определенные значения  $E_i$  энергии ионизации экситонов для полупроводникового лазера  $L_1$ , соответствующие различным температурным интервалам  
 Table 1. The calculated  $E_{\text{рас}}$  and experimentally determined  $E_i$  values of the excitons' ionization energy for the semiconductor laser  $L_1$ , corresponding to different temperature intervals

Интервал температур, К	Расчетный номер уровня	$E_i$ , мэВ	$E_{\text{рас}}$ , мэВ	$ E_i - E_{\text{рас}}  / E_{\text{рас}}$ , %
I	II	III	IV	V
270–249	4	1,657	1,657	0
249–210	5	1,04	1,06	1,9
210–170	6	0,692	0,732	5,5
170–151	8	0,442	0,411	7,5
151–130	9	0,335	0,327	2,45
130–110	10	0,254	0,265	4,15
110–90	18	0,0853	0,082	5,56
90–70	22	0,0543	0,0548	0,91
70–50	30	0,0302	0,0295	2,37

Таблица 2. Расчетные  $E_{\text{рас}}$  и экспериментально определенные  $E_i$  значения энергии ионизации экситонов для полупроводникового лазера  $L_2$ , соответствующие различным температурным интервалам  
 Table 2. The calculated  $E_{\text{рас}}$  and experimentally determined  $E_i$  values of the excitons' ionization energy for the semiconductor laser  $L_2$ , corresponding to different temperature intervals

Интервал температур, К	Номер уровня	$E_i$ , мэВ	$E_{\text{рас}}$ , мэВ	$ E_i - E_{\text{рас}}  / E_{\text{рас}}$ , %
I	II	III	IV	V
298–270	5	2,095	2,095	0
270–230	6	1,438	1,455	1,16
230–190	10	0,533	0,524	1,72
190–170	10	0,565	0,524	7,8
160–150	11	0,432	0,433	0,23
150–130	14	0,266	0,267	0,37
130–110	15	0,228	0,233	1,72
110–90	27	0,0708	0,0718	1,39
70–50	28	0,0691	0,0698	3,3

Возникает вопрос, каким образом экситоны, имеющие малую энергию ионизации (от сотых долей мэВ до десятков мэВ), могут проявить себя в излучении, определяемом энергией в несколько эВ? По нашему мнению, этому экспериментальному факту можно дать следующее объяснение. Как говорилось выше, электрон может рекомбинировать с дыркой не сразу, а вначале образует экситон. В терминах зонной диаграммы это означает, что экситон займет один из энергетических уровней, отличающийся на единицы (или доли единицы) мэВ от энергии дна зоны проводимости. Затем, когда экситон спустя некоторое время аннигилирует, возникнет квант излучения, отличающийся по энергии от ширины запрещенной зоны на столь же малую величину. Очевидно, что спектр излучения, связанный с аннигиляцией экситона, фактически сливается со спектром, возникающим при межзонной рекомбинации, и определяется, как было указано выше, двумя основными процессами. Для того чтобы аннигиляция экситона произошла, необходимо, чтобы на соответствующем уровне накопилось достаточное число экситонов [7]. Можно высказать предположение, что ограничивающим процессом в двухступенчатой рекомбинации через промежуточное экситонное состояние является заполнение экситонного энергетического уровня. Возможно, именно по этой причине энергия ионизации экситона может быть обнаружена на экспериментальной зависимости  $\ln E_g \left( \frac{1}{T} \right)$ .

По нашему мнению, высказанное предположение требует дальнейшего как экспериментального, так и теоретического исследования. В работе [7] указано, что соединения GaAs и GaP, которые широко используются в полупроводниковой технике, дают большое разнообразие узколинейчатых спектров излучения, возникающих в результате аннигиляции экситонов, связанных на различных несовершенствах кристаллической решетки. Аналогичных данных для четверного раствора AlGaInP нами в литературных источниках обнаружить не удалось. Очевидно, это будет являться предметом будущих исследований.

#### Выводы

1. Полученные в работе результаты свидетельствуют о том, что в области температур 50–300 К в полупроводниковом материале, из которого изготовлен лазерный диод (четверной твердый раствор AlGaInP), происходят процессы, приводящие к изменению ширины запрещенной зоны примерно на 4,5 %.
2. На зависимости  $E_g(T)$  можно выделить два (или три) температурных интервала, соответствующие различным значениям температурного коэффициента изменения ширины запрещенной зоны. Указанный коэффициент в интервале температур 50–300 К может изменяться по абсолютной величине в 2–3 раза.
3. Значение ширины запрещенной зоны в температурном интервале 50–300 К может изменяться на 4,2–4,5 % от величины, соответствующей температуре 50 К.
4. В работе предложен экспериментальный метод определения энергий ионизации экситонных уровней. С нашей точки зрения, этот метод может найти практическое применение для контроля качества материала при изготовлении полупроводниковых лазеров. Преимущество предложенного метода заключается в том, что он позволяет получить информацию об экситонном спектре материала лазерного диода именно в узкой зоне  $p-n$  перехода, в которой формируется лазерное излучение.

#### Благодарности

Авторы благодарят администрацию Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета за предоставленную возможность выполнить измерения, результаты которых представлены в данной публикации.

#### Библиографический список

1. Власова С. В., Петров В. В., Шاپочкин П. Ю. Использование полупроводниковых лазерных диодов в области низких температур // Вестник МГТУ. 2016. Т. 19, № 4. С. 697–703.
2. Власов А. Б. Исследование свойств лазерных диодов при криогенных температурах // Вестник МГТУ. 2015. Т. 18, № 1. С. 134–136.
3. Елисеев П. Г. Введение в физику инжекционных лазеров. М. : Наука, 1983. 294 с.
4. Гулямов Г., Шарибаев Н. Ю. Влияние температуры на ширину запрещенной зоны полупроводника // Физическая инженерия поверхности. 2011. Т. 9, № 1. С. 40–43.
5. Вайнштейн И. А., Зацепин А. Ф., Кортон В. С. О применимости эмпирического соотношения Варшни для температурной зависимости ширины запрещенной зоны // Физика твердого тела. 1999. Т. 41, Вып. 6. С. 994–998.
6. Зубкова С. М., Русина Л. Н., Смелянская Е. В. Температурная зависимость зонной структуры политипов 3С, 2Н, 4Н и 6Н карбида кремния // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37, Вып. 3. С. 257–265.
7. Смит Р. Полупроводники / под ред. Н. А. Пенина. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Мир, 1982. 560 с.

#### References

1. Vlasova S. V., Petrov V. V., Shapochkin P. Yu. Ispolzovanie poluprovodnikovyyh lazernyyh diodov v oblasti nizkiykh temperatur [The use of semiconductor laser diodes at low temperatures] // Vestnik MGTU. 2016. V. 19, N 4. P. 697–703.
2. Vlasov A. B. Issledovanie svoystv lazernyyh diodov pri kriogennykh temperaturah [Studying the properties of laser diodes at cryogenic temperatures] // Vestnik MGTU. 2015. V. 18, N 1. P. 134–136.
3. Eliseev P. G. Vvedenie v fiziku inzhektionsnykh lazerov [Introduction to the physics of diode lasers]. M. : Nauka, 1983. 294 p.
4. Gulyamov G., Sharibaev N. Yu. Vliyanie temperatury na shirinu zapreschennoy zony poluprovodnika [The effect of temperature on the width of the forbidden band of the semiconductor] // Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. 2011. V. 9, N 1. P. 40–43.
5. Vaynshteyn I. A., Zatselin A. F., Kortov V. S. O primenimosti empiricheskogo sootnosheniya Varshni dlya temperaturnoy zavisimosti shiriny zapreschennoy zony [On the applicability of the empirical Varshni relation for the temperature dependence of the width of the forbidden band] // Fizika tverdogo tela. 1999. V. 41, Vyp. 6. P. 994–998.

6. Zubkova S. M., Rusina L. N., Smelyanskaya E. V. Temperaturная zavisimost zonnou struktury politipov 3C, 2H, 4H i 6H karbida kremniya [The temperature dependence of the band structure of polytypes 3C, 2H, 4H, and 6H silicon carbide] // Fizika i tehnika poluprovodnikov. 2003. V. 37, Выр. 3. P. 257–265.

7. Smit R. Poluprovodniki [Semiconductors] / pod red. N. A. Penina. 2-e izd., pererab. i dop. M. : Mir, 1982. 560 p.

#### **Сведения об авторах**

**Власова Светлана Васильевна** – ул. Спортивная, 13, г. Мурманск, Россия, 183010; Мурманский государственный технический университет, д-р филос. наук, канд. техн. наук, профессор; e-mail: vlasovasv@mstu.edu.ru

**Vlasova S. V.** – 13, Sportivnaya Str., Murmansk, Russia, 183010; Murmansk State Technical University, Dr of Philos. Sci., Cand. of Tech. Sci., Professor; e-mail: vlasovasv@mstu.edu.ru

**Власов Анатолий Борисович** – ул. Спортивная, 13, г. Мурманск, Россия, 183010; Мурманский государственный технический университет, д-р техн. наук, профессор; e-mail: vlasovab@mstu.edu.ru

**Vlasov A. B.** – 13, Sportivnaya Str., Murmansk, Russia, 183010; Murmansk State Technical University, Dr of Tech. Sci., Professor; e-mail: vlasovab@mstu.edu.ru

**Шапочкин Павел Юрьевич** – ул. Ульяновская, 1, Старый Петергоф, г. Санкт-Петербург, Россия, 198504; Санкт-Петербургский государственный университет, ресурсный центр "Нанопотоника", специалист; e-mail: pavel.shapochkin@gmail.com

**Shapochkin P. Yu.** – 1, Ulyanovskaya Str., St. Petersburg, Russia, 198504; Saint Petersburg State University, Resource Center "Nanophotonics", Specialist; e-mail: pavel.shapochkin@gmail.com

S. V. Vlasova, A. B. Vlasov, P. Yu. Shapochkin

### **Features of laser diodes' radiation in different temperature intervals**

In the literature there is practically no information on the change in the characteristics of the emission spectrum of industrial semiconductor laser diodes in a wide range of temperatures, including cryogenic temperatures. Nevertheless, this information is decisive when choosing specific laser diodes for industrial devices. An experimental study of features of the emission spectra of laser semiconductor diodes in the temperature range 50–300 K has been conducted. The material used in the laser diodes' manufacture is a compound based on the solid quaternary AlGaInP solution. The radiation spectrum has been investigated using a monochromator MDR-23 with a CCD detector installed. The study has proved that the temperature of the laser diode operation determines the nature of the radiation spectrum, in particular the predominance of stimulated or induced radiation has taken place, the range of wavelengths of radiation changes as well. It is believed that in the temperature range from 50 to 300 K in the volume of the laser diode material some processes are realized, as a result of which the value of the forbidden band width changes, it decreases by approximately 4.2–4.5 % from the value corresponding to the temperature of 50 K. The calculation of the value of the temperature coefficient of the change in the forbidden band width has shown that in the temperature range from 50 to 300 K the meaning of  $\beta$  varies in absolute value by 2–3 times. A new experimental method for determining ionization energies of exciton levels has been proposed. It is of practical use for monitoring the electro-physical parameters of semiconductor materials used in the manufacture of industrial semiconductor lasers. The advantage of the proposed method is the ability to obtain qualitative and quantitative information about the exciton spectrum of the laser diode material directly in the region of the  $p$ - $n$ -junction where the laser radiation is formed.

**Key words:** semiconductor laser diodes, emission spectra, bandgap width, temperature effect, exciton energy.