Classification

Physics Abstracts

78.45 — 78.55 — 78.60H

Emission stimulée de MgZnTe excité par faisceau d'électrons pulsé de 25 K à 300 K

C. Roussel (*) (**) et A. Ermolieff (**)

(*) ENSIEG, Institut National Polytechnique de Grenoble, B.P. 46, 38402 St. Martin d'Hères, France

(**) LETI, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, B.P. 85X, 38041 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 20 septembre 1982, accepté le 4 octobre 1982)

Résumé. — Des échantillons du composé pseudo-binaire $\text{Mg}_{0,05}\text{Zn}_{0,95}\text{Te}$ de haute pureté, obtenu par une technique de Bridgman, ont été préparés en cavités Fabry-Pérot de 370 μm après orientation cristalline puis clivage. Ils ont été excités par faisceau d'électrons pulsé jusqu'à des densités de puissance de plusieurs MW/cm^2 .

L'émission stimulée a pu être mise en évidence de 512 nm vers 25 K à 547 nm à l'ambiante.

Abstract. — Fabry-Pérot cavities of length 370 μm were constructed after crystallographic orientation and cleaving from a high purity sample of a pseudo-binary alloy $\text{Mg}_{0,05}\text{Zn}_{0,95}\text{Te}$ prepared by the Bridgman technique. They have been excited by a pulsed electron beam up to power densities of several MW/cm^2 . Stimulated emission was evidenced from 512 nm at about 25 K to 547 nm at room temperature.

1. Introduction. — Les semi-conducteurs II-VI à larges bandes interdites (directes) sont généralement réputés pour leur efficacité de luminescence et ont depuis longtemps été étudiés pour leur émission stimulée. En particulier l'émission laser du composé binaire ZnTe a été mise en évidence dès 1967 par Vlasov [1] et surtout par Hurwitz [2]. Les alliages pseudo-binaires de zinc et de tellure présentent quant à eux un intérêt certain étant donnée leur possibilité d'émission allant du violet ($\text{Mg}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Te}$) à l'infrarouge ($\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Te}$). Si la luminescence de CdTe est relativement bien décrite dans la littérature, les travaux sont plus rares sur MgZnTe [3-7]. Le présent article rapporte des expériences de cathodoluminescence qui ont mis en évidence (pour la première fois à notre connaissance) l'émission stimulée de MgZnTe.

2. Préparation des échantillons. — Les cristaux de $\text{Mg}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Te}$ (avec $0 < x < 0,45$) sont réalisés au Laboratoire de Cristallogénèse du LETI (Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble) suivant une technique de Bridgman, dans une solution riche en tellure. La température de solidification est dans la gamme 1 050 °C-1 170 °C suivant la composition [4]. La charge utilise du magnésium de pureté 6N affiné par une technique de sublimation sur mur chaud suivie d'une purification par zone [7]; elle est scellée, sous argon et avec un creuset en graphite poli spécialement,

à l'intérieur d'une ampoule de quartz graphitée par cracking de méthane. La cristallisation s'effectue à température décroissante pour tenir compte de l'appauvrissement en soluté de la solution de départ. L'ampoule se déplace dans le gradient thermique du four à vitesse décroissante depuis 0,35 mm/heure. Après les traitements thermiques le lingot est séparé en monocristaux de plusieurs cm^3 .

Tous les échantillons utilisés dans les expériences décrites ici proviennent d'un même monocristal de haute pureté dont les caractéristiques essentielles sont résumées dans le tableau I. Ce monocristal est découpé en tranches orientées (110). Après un polissage mécanique (poli optique à 0,1 μm) puis chimique dans une solution de brome-méthanol, l'épaisseur des tranches est de 270 μm . Un examen en topographie X confirme l'excellente cristallinité du matériau : aucun joint de grains ni sous-joint ne s'y trouve révélé. Les échantillons sont préparés en structures résonnantes de type Fabry-Pérot par un double clivage, orthogonal à la surface des tranches. Ces clivages sont réalisés manuellement à partir d'un sillon-amorce produit sur machine automatique. La distance entre les faces clivées du résonateur est de 370 μm , la longueur dans la 3^e direction variant de 2 à 10 mm. L'orientation (110) des tranches permet un excellent taux de réussite dans la réalisation des cavités puisque les plans de clivages orthogonaux à cette face ont une direction unique et sont les plus probables.

Tableau I. — *Caractéristiques du cristal $\text{Mg}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Te}$ utilisé (N° de référence LETI : 2432).*[Characteristic values of the $\text{Mg}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Te}$ crystal used in this study (LETI reference number : 2432).]

Composition	$x = 0,05$	Déterminée par micro-analyse X
Type	P	{ Mesures d'effet Hall et $C(V)$ de diodes Schottky
Densité de porteurs libres	$N_a - N_d = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	
Largeur de la bande interdite	$E_g = 2,32 \text{ eV}$ à 300 K	déterminée par réflectivité modulée
Indice de réfraction	$n = 2,95$ à $\lambda = 633 \text{ nm}$	déduit de constantes de propagation de modes optiques guidés

3. **Dispositif expérimental.** — On a essentiellement effectué des expériences de cathodoluminescence et quelques expériences de photoluminescence.

L'appareillage de cathodoluminescence a été conçu pour la réalisation et l'exploitation de fortes excitations (Fig. 1). Le bombardement électronique des échantillons est assuré par un canon à structure diode-triode dont les caractéristiques principales sont indiquées dans le tableau II. La forme de Pierce du Wehnelt permet une pré-focalisation des trajectoires électroniques. Différentes configurations de déblocage du faisceau électronique à partir du Wehnelt ont été réalisées. Pour les expériences décrites nous avons retenu l'emploi d'un générateur d'impulsions non porté à la haute tension (cf. tableau II) : en utilisant des techniques de réflectométrie pour étudier les conditions de transmission des impulsions de commande,

nous avons montré la possibilité de contrôler l'émission électronique en impulsions de 5 ns (oscillation du canon sur ses fréquences propres). Le courant cible typique obtenu est montré figure 2. La densité de puissance déposée sur l'échantillon peut dépasser plusieurs MW/cm^2 pour une puissance moyenne inférieure à 4 mW, le taux de travail étant de $2,5 \times 10^{-7}$.

La chambre de cible correspond à l'enceinte échantillon d'un cryostat optique à température variable (variateur à conduction). La température du porte-échantillon est pilotée par un régulateur P.I.D. ; elle est réglable de 5 K à l'ambiante. Le porte-échantillon peut être positionné en X, Y et Z à $10 \mu\text{m}$ près ; il peut aussi tourner de 360° , ce qui permet des choix indépendants pour l'angle d'incidence du faisceau d'électrons et pour la direction de collection de la lumière émise par l'échantillon.

Fig. 1. — Schéma synoptique du banc de cathodoluminescence.

[Synoptic diagram of cathodoluminescence bench.]

Tableau II. — *Caractéristiques du système de bombardement électronique dans la configuration utilisée.*
[Characteristic features of the electronic bombardment device.]

Canon	Marque	Techmeta (Annecy)
	Type	CT3 - 60 kV
	Cathode	Pastille de tantale chauffée par bombardement
	Tension nominale	60 kV
	Pervéance	$G = 1,4 \times 10^{-8} \text{ AV}^{-3/2}$
	Puissance maximale	3 kW en continu 15 kW en impulsions
Faisceau électronique	Focalisation	Electromagnétique
	Déflexion X – Y	$\pm 3 \text{ mm}$ par lentille quadrupolaire électromagnétique
	Diamètre minimum du spot au courant maximum	50 μm à 10 kV 800 μm à 60 kV
	Courant cible maximum	50 mA en continu 250 mA en impulsions
Impulsions de déblocage du Wehnelt	Amplitude maximale	2 kV
	Durée	5 ns
	Temps de commutation	0,4 ns
	Fréquence	50 Hz Possibilité de fonctionnement en mono-coup

Le rayonnement émis est collecté par une optique adaptée : un diaphragme de champ limite à quelques μm la zone étudiée de l'échantillon. Un atténuateur optique permet de contrôler la linéarité de toute la chaîne d'acquisition et, en particulier, d'adapter à la sensibilité des photodétecteurs le flux reçu dont le niveau est très variable. Le spectre d'émission est analysé par un monochromateur double dont la largeur des fentes varie de 300 μm à 30 μm (monochromateur HR D1 de Jobin Yvon, $f = 600 \text{ mm}$, ouverture $F/4,7$, résolution : 11 000). La fente de sortie du premier monochromateur est équipée d'une barrette Reticon RL 1024G de 1 024 photodiodes; son électronique de commande permet, entre autre, d'acquérir un spectre en un tir unique mais avec une dynamique limitée sur les amplitudes. La fente de sortie du second monochromateur est équipée d'un photomultiplicateur 56 TVP de R.T.C. (photocathode S20, gain supérieur à 10^8 , temps de montée : 2,7 ns).

L'impulsion anodique est mémorisée par un voltmètre de crête dont le temps de maintien est compatible avec la fréquence de récurrence (50 Hz), suivi d'un enregistreur. La porte de l'échantillonneur-bloqueur (durée de fermeture : 4 ns) est synchronisée à l'impulsion de déblocage du Wehnelt par une ligne à retard. L'ensemble de ce système d'acquisition constitue un box-car dont les caractéristiques sont particulièrement bien adaptées à celles du système d'excitation : en dépit du très faible taux de travail le rapport signal sur bruit est suffisamment élevé pour permettre l'analyse des impulsions lumineuses avec une dynamique supérieure à 10^5 .
D'autre part cet appareillage est compatible — en particulier grâce à la disposition des hublots du cryostat — avec la réalisation d'expériences de photoluminescence. De telles expériences ont été réalisées (en continu et à faible densité de puissance) en utilisant comme source d'excitation un laser à argon ionisé.

Fig. 2. — Courant cible mesuré sur $50\ \Omega$ (oscilloscope Tektronix 7704 + tiroir 7A24) pour $HT = 40\text{ kV}$ et avec porte-échantillons simplifié. L'enregistrement correspond à l'accumulation de 6 000 tirs.

[Target current measured across a $50\ \Omega$ load (oscilloscope Tektronix 7704 + amplifier 7A24) with $HV = 40\text{ kV}$ and with a simplified sample holder. This recording is obtained with 6 000 shots accumulation.]

4. Résultats expérimentaux. — **4.1 CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.** — *a)* Pour les expériences de forte excitation de MgZnTe par bombardement électronique, les conditions expérimentales sont les suivantes :

— L'axe du faisceau d'électrons est orthogonal à la face (110) des échantillons et la lumière analysée est celle émise par une face clivée de la cavité (luminescence latérale); la collection de lumière est donc à 90° de l'excitation.

— Les températures sont mesurées au niveau du porte-échantillons par une sonde étalonnée (diode GaAs) sauf pour les basses températures ($T < 40\text{ K}$) où nous préférons les déterminer par analyse de la photoluminescence d'un échantillon témoin de ZnTe (largeur de la 1^{re} réplique L.O. associée à l'annihilation de l'exciton libre [8]; amplitudes relatives de la raie I_1 et de la raie « exciton libre » [9]).

— Le degré d'excitation des échantillons (en particulier l'excitation « seuil ») est caractérisé par l'énergie du faisceau de bombardement et non par la densité de courant incident. Ce paramètre est souvent préféré [2] étant donnée la difficulté de mesurer avec précision et en permanence le diamètre de focalisation du faisceau d'électrons; il permet la reproduction des expériences, pour une même installation, puisque courant électronique et tension d'accélération sont liés par la structure du canon. D'autre part, notons que les densités de courant d'excitation ne traduisent pas une densité précise de porteurs créés mais n'en sont qu'une indication.

b) En ce qui concerne les expériences de photoluminescence :

— Excitation et détection sont réalisées à une incidence voisine de la normale à la face (110) des échantillons (luminescence de « surface »).

— Le laser argon est utilisé sur la radiation $\lambda = 488\text{ nm}$ et à une puissance correspondant à quelques mW (en continu) au niveau de l'échantillon.

4.2 OBSERVATION ET ÉTUDE DE L'ÉMISSION STIMULÉE. — C'est initialement à 90 K (Fig. 3) que nous avons mis en évidence [10, 11] sur le flanc basse énergie de la bande de luminescence l'apparition extrêmement brutale d'une raie intense à 516 nm dont la finesse ($0,5$ à $0,6\text{ nm}$) ne correspond à rien de connu pour MgZnTe , surtout à cette température. La position en fréquence de cette raie ainsi que « l'énergie seuil » qui lui correspond dépendent de la température de l'échantillon. Nous l'avons donc étudiée à diverses températures et pour différentes énergies d'excitation.

Fig. 3. — Spectre d'émission de MgZnTe excité sous faisceau d'électrons au-delà du seuil d'émission stimulée à 90 K .

[Emission spectrum in MgZnTe at $T = 90\text{ K}$ for an electron beam energy above the stimulated emission threshold.]

a) Etude de l'émission stimulée à 25 K . — A 25 K l'émission stimulée apparaît vers 512 nm (Fig. 4a). La majorité de nos échantillons ont présenté ce phénomène pour des seuils d'excitation situés entre 20 et 25 keV et correspondant à des densités de courant de 15 à 20 A/cm^2 , soit des densités de puissance de $0,3$ à $0,5\text{ MW/cm}^2$.

En défocalisant le faisceau d'électrons sans modifier son énergie nous passons en dessous du seuil d'émission.

Fig. 4. — Spectre d'émission de MgZnTe à 25 K : — en cathodoluminescence : courbe (a) (à densité d'excitation supérieure au seuil d'émission stimulée) et courbe (b) (en dessous du seuil mais avec des électrons d'énergie comparable); — en photoluminescence : courbe (c) (excitation continue à $\lambda = 488 \text{ nm}$ et sous quelques mW/mm^2). Les raies fines à 507 et 514,5 nm sont des raies de fluorescence de l'argon ionisé).

[Emission spectrum in MgZnTe at 25 K : — cathodoluminescence : spectrum (a) (excitation density above stimulated emission threshold) and spectrum (b) (below the threshold but with nearly the same electron energy); — photoluminescence : spectrum (c) (continuous excitation at $\lambda = 488 \text{ nm}$ and for several mW/mm^2 . Narrow lines at 507 and 514.5 nm are fluorescence lines of ionized argon).]

sion stimulée. Nous obtenons alors une bande de luminescence de largeur importante (3,5 nm) sans apparition de la raie fine d'émission stimulée (Fig. 4b) correspondant à une densité d'excitation environ 100 fois plus faible qu'en 4a en dépit d'une énergie légèrement plus élevée).

La largeur de cette bande d'émission est confirmée — très en dessous du seuil — par des expériences de photoluminescence. Les spectres obtenus (Fig. 4c) permettent cependant de déceler une certaine structure de raies larges : la raie à 508,5 nm peut vraisemblablement être attribuée à la recombinaison d'un exciton associé à une impureté, celle à 514,5 nm étant la première réplique phonon. Notons de plus, entre ce diagramme 4c et les courbes 4a et 4b, un décalage très important du spectre vers les basses énergies. Ce décalage résulte probablement de la très grande différence entre les densités de porteurs engendrés dans

le cristal, mais aussi de leur température, suivant les deux types d'excitation.

D'autre part, un examen plus détaillé de la raie d'émission stimulée (Fig. 5 : échelle dilatée) n'a révélé aucune structure de modes. Pourtant l'espacement attendu — 0,1 nm pour un indice de l'ordre de 3 — est supérieur à la résolution spectrale (0,06 nm).

Fig. 5. — Examen en échelle dilatée de la raie d'émission stimulée.

[Stimulated emission line (expanded scale).]

Nous avons également suivi l'évolution de l'intensité et de la largeur de raie de l'émission stimulée en fonction de la densité d'excitation (Fig. 6). Dès que la valeur du seuil est dépassée cette raie devient extrêmement intense et s'élargit rapidement en prenant une structure plus complexe (courbe d). L'intensité émise est alors telle que les échantillons constituent des sources d'une très grande cohérence spatiale et de très forte brillance avec lesquelles nous avons facilement obtenu des franges de diffraction. Toujours pour des excitations supérieures au seuil, une mesure du temps d'émission du régime stimulé nous a donné une durée de 2 ns qui est en fait la résolution de l'appareillage (photodiode rapide + oscilloscope); nous trouvons ainsi une limite supérieure du temps d'émission qui, comparée aux 5 ns de la durée d'excitation, correspond à un net rétrécissement temporel ce qui est caractéristique de phénomènes très non linéaires.

b) *Etude de l'émission stimulée à plus haute température.* — Des essais comparables aux précédents ont été réalisés à différentes températures en particulier vers 70 K et à la température ambiante.

A 70 K, le régime stimulé apparaît autour de 28 kV et correspond à une longueur d'onde de 514 nm (Fig. 7a). Mais dès que l'excitation s'accroît (Fig. 7b, courbes 1 et 2) il apparaît une autre raie d'énergie plus faible dont la largeur et la forme semblent correspondre à l'association de plusieurs raies. Puis à excitations encore plus fortes (Fig. 7b, courbes 3 et 4) le régime stimulé se fond en une raie unique très large

Fig. 6. — Evolution du spectre d'émission à 25 K en fonction de l'énergie d'excitation. (a) et (b) : juste en dessous du seuil d'émission stimulée; (c) et (d) : au-delà du seuil.

[Evolution of the emission spectrum at 25 K with the excitation energy. (a) and (b) : just below stimulated emission threshold; (c) and (d) : above the threshold.]

Fig. 7b. — Evolution à 70 K du spectre d'émission stimulée au-delà du seuil et à des énergies de plus en plus élevées.

[Stimulated emission spectrum at 70 K with increasing energies above the threshold.]

Fig. 7a. — Mise en évidence de l'émission stimulée à 70 K à énergie croissante.

[Observation of stimulated emission at 70 K with an increasing energy.]

Fig. 8. — Mise en évidence de l'émission stimulée à la température ambiante.

[Observation of stimulated emission at room temperature.]

(2,5 nm) et extrêmement intense. Simultanément nous pouvons suivre le déplacement vers les basses énergies de la bande de luminescence.

De la même façon l'émission stimulée a été mise en évidence à la température ambiante (Fig. 8) vers 55 kV et sous 100 mA de courant cible. Il apparaît deux raies, particulièrement fines à cette température, entre 545 et 547 nm (courbe *c*). La courbe *b* met bien en évidence les instabilités inhérentes à ces phénomènes lorsque l'excitation correspond juste au seuil.

Nous avons d'ailleurs remarqué que pour des excitations supérieures au seuil le système de raies qui apparaît est généralement complexe : trois raies ou plus dont les intensités relatives ne sont pas toujours reproductibles. Des résultats similaires ont été observés par exemple par Hurwitz sur ZnTe [2] et font penser soit à une compétition entre les modes d'une cavité (mais alors leur grand espacement conduirait à un indice inférieur à l'unité : l'hypothèse n'est toutefois pas totalement à rejeter compte tenu du haut degré de dégénérescence de la bande de conduction) ; soit à une émission sur plusieurs centres recombinants

à haut rendement radiatif et éventuellement localisés (exemple du lithium dans ZnTe [12]).

5. Conclusion. — Apparition de raies relativement fines, phénomène de seuil, évolution très brutale de l'intensité émise, bonne cohérence spatiale, rétrécissement temporel sont autant d'arguments permettant d'affirmer que les expériences décrites ont mis en évidence l'émission stimulée de lumière dans MgZnTe. Aucun effet de cavité ne semble avoir été décelé. Le régime stimulé s'étend de 512 nm (à 25 K) à 547 nm (à l'ambiante). La nature des recombinaisons associées n'a pas encore été précisée. Les raies observées sont relativement fines près du seuil (0,5 nm). Mais à forte injection le régime stimulé correspond à une raie large (2,5 nm), vraisemblablement complexe et très intense.

Remerciements. — Les auteurs remercient toutes les personnes du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble ayant contribué à ces expériences et particulièrement Mr. Schaub pour la fourniture des cristaux et Mr. Magnea pour son aide et ses conseils sur la photoluminescence des II-VI.

Bibliographie

- [1] VLASOV, A. N., KOZINA, G. S. et FEDOROVA, O. B., *Sov. Phys. J.E.T.P.* **25.2** (1967) 283.
- [2] HURWITZ, C. E., *I.E.E. J. Quantum Electron.* **QE3** (1967) 333.
- [3] GUILLAUME, J. C., CHEVALLIER, J., ROMMELUERE, J. F., ROUY, G. et REVEL, G., *Revue Phys. Appl.* **11-6** (1976) 725.
- [4] MARINE, J., TERNISIEN D'OUVILLE, T., SCHAUB, B., LAUGIER, A., BARBIER, D., GUILLAUME, J. C., ROMMELUERE, J. F. et CHEVALLIER, J., *J. Electron. Mater.* **7-1** (1978) 17.
- [5] SOMOGYI, K., CHEVALLIER, J., ROMMELUERE, J. F., MARINE, J. et SCHAUB, B., *I.E.E. Trans. Electron Devices* **ED 26-8** (1979) 1198.
- [6] DUTT, B. V. et SPITZER, W. G., *J. Appl. Phys.* **48-5** (1977) 2107.
- [7] TERNISIEN D'OUVILLE, T., Thèse Docteur Ingénieur, Institut National Polytechnique de Grenoble (1979).
- [8] GROSS, E. F., PERMOGOROV, S. A., RAZBIRIN, B. S., *Sov. Phys. Usp.* **14-2** (1971) 104.
- [9] MAGNEA, N., Thèse Docteur 3^e cycle, Université Scientifique et Médicale de Grenoble (1977) 41.
- [10] « Vers l'ouverture d'une voie pour la réalisation de sources laser à semi-conducteur », *Echos CEA*, **4** (1980) 42.
- [11] « Du nouveau dans les lasers à semi-conducteurs », *La Recherche*, **11.117** (1980) 1421.
- [12] MAGNEA, N., BENSACHEL, D. et PFISTER, J. C., *Solid State Commun.* **29.1** (1979) 35.