А.И.Надеждинский

# ДИОДНАЯ ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

## Лекция №1

## Введение

***Незнание законов физики никого не освобождает от необходимости следования им***

Апрель 2012

# Немного философии

Перед тем, как определить содержание настоящего курса сделаем несколько философско-исторических отступлений, объясняющих позицию автора.

***Резерфорд говорил, что все науки делятся на физику и коллекционирование марок.***

Здесь имеется в виду, что главная особенность физики связана с тем, что эта область науки базируется на эксперименте: природе задаются вопросы.

Нужно определить какой вопрос задать (нельзя из природы выбивать ответы).

Подумать как этот вопрос задать.

Получить ответ этой своенравной дамы и понять, что этот ответ означает.

# Физика

Поэтому в физике можно выделить три основных составляющих:

1. Разработку аппаратуры и экспериментальных методик, обеспечивающих возможность постановки перед природой вопросов, представляющих интерес.
2. Экспериментальную физику: попытку постановки природе корректных вопросов и регистрацию полученных ответов.
3. Анализ полученных ответов, базируясь на различных моделях, разработанных в теоретической физике.

Последнее обстоятельство является чрезвычайно важным. Точные решения в теоретической физике можно пересчитать по пальцам. Большинство существующих моделей базируются на тех или иных приближениях. Поэтому при анализе экспериментальных результатов с помощью моделей, разработанных в теоретической физике, нужно иметь в виду область применимости этих моделей.

# Область ДЛС

В этой связи, можно сказать, что характеристикой физики как науки, является положение о приближенных моделях,  области их применений. Сюда надо добавить разработку экспериментальной базы и проведение экспериментов.
По этим причинам автор рассматривает настоящий цикл лекций как курс физики на примере Диодной Лазерной Спектроскопии (ДЛС).

В цикле лекций будут затронуты практически все области физики, за исключением, пожалуй, только магнетизма, элементарных частиц и космологии.

# Область ДЛС

Область диодной лазерной спектроскопии в нашем понимании:

- Физика диодных лазеров применительно к спектроскопическим исследованиям
- Физика различных объектов, исследуемых методами ДЛС

# Подсистемы ДЛС

В ДЛС есть шесть основных игроков:

1. Диодный лазер.
2. Фотоприемник + ПУ.
3. Молекула.
4. Оптика.
5. Электроника
6. Режим функционирования ДЛС системы.

В курсе лекций физические свойства всех игроков будут рассмотрены достаточно подробно.

# Лазеры

В середине 50 х началась эра лазеров.
Ленинская премия 1959: Н.Г.Басов, А.М.Прохоров - за разработку нового принципа генерации и усиления радиоволн (создание молекулярных генераторов и усилителей).
Nobel Prize in Physics 1964: Charles Townes, Nicolay Basov, and Aleksandr Prokhorov "for fundamental work in the field of quantum electronics, which has led to the construction of oscillators and amplifiers based on the maser-laser principle".
Charles Townes - Production of Coherent Radiation by Atoms and Molecules
N.G.Basov - Semiconductor Lasers
A.M.Prokhorov - Quantum Electronics

Charles Hard Townes

Nicolay Gennadiyevich Basov

Aleksandr Mikhailovich Prokhorov

# Диодный лазер

В настоящее время практически каждый человек имел опыт работы с диодными лазерами.

Например, лазерная указка содержит внутри маленький чип ДЛ (характерный размер $\sim 100\ \mu$).

Для того, чтобы привести ДЛ в действие, нужно просто подсоединить его к батарейке. Это может ребенок.

Для регистрации спектров необходимо реализовать сканирование частоты ДЛ, что обеспечивается с помощью изменения тока накачки.

Вроде все просто, но для достижения предельных возможностей ДЛС необходимо глубокое понимание физики ДЛ и исследуемых объектов.

# Полупроводниковый лазер

Для работы лазера нужны три компоненты: активная среда, накачка и резонатор.

С физической точки зрения существует важная разница между полупроводниковыми и другими типами лазеров, в которых используются переходы между изолированными уровнями энергии отдельных атомов, молекул, ионов, примесных центров.

В полупроводниковом лазере используются переходы между разрешенными энергетическими зонами кристалла. Поскольку в полупроводниковом лазере возбуждаются и излучают коллективно атомы, составляющие кристаллическую решётку, сам лазер может обладать очень малыми размерами.

# Накачка

Для работы лазера нужны три компоненты: активная среда, накачка и резонатор.

В полупроводниковом лазере использовали следующие типы накачки:

электромагнитным излучением (оптическая);

электронным пучком;

непосредственно электрическим током – инжекция (доминирует сегодня).

Первоначально эти лазеры назывались “полупроводниковые инжекционные лазеры”. В последствии общепринятым стал термин “Диодный лазер (Diode Laser)”.

# Историческая справка.

Первая работа о возможности использования полупроводников для создания лазера была опубликована в 1959 Н. Г. Басовым, Б. М. Вулом и Ю. М. Поповым [1].

[1] N.G. Basov, B.M Vul and Yu.M. Popov, Soviet JETP (U.S.S.R.), 37, 585, (1959)

Применение p-n переходов для накачки было предложено в 1961 Н. Г. Басовым, О. Н. Крохиным, Ю. М. Поповым [2].

[2] N.G. Basov, O.N. Krokhin and Yu.M. Popov, Soviet JETP (U.S.S.R.), 40 (1961) 1897

Нобелевская лекция Н.Г.Басова была посвящена полупроводниковым лазерам [3].

[3] NIKOLAI G. BASOV, Semiconductor lasers, Nobel Lecture, December 11, 1964

# Историческая справка.

От предсказания до практической реализации прошло всего 3 года.

Вынужденное излучение в полупроводниках впервые наблюдалось А.А.Рогачевым [4].

[4] D. N. Nasledov, A. A. Rogachev, S. M. Ryvkin and B. V. Tsarenkov, "Recombination radiation of galium arsenic", Fiz. Tverd. Tela, 4, p. 1062-1065 (1962); Soviet Physics- Solid State (USA), 4, pp. 782-784 (1962).

Считается, что первый полупроводниковый инжекционный лазер создал Роберт Холл в 1962 [5].

[5] R. H. Hall, G. E. Fenner,J. D. Kingsley, T.J. Soltys and R. O. Carlson, "Coherent light emission from GaAs junction", Phys. Rev. Lett, 9, pp. 366-378 (1962)

В СССР первый полупроводниковый инжекционный лазер создал ***А.П.Шотов*** примерно в это же время (у них публикации быстрее).

Фундаментальные исследования, приведшие к созданию полупроводниковых лазеров, в 1964 были удостоены Ленинской премии (Б. М. Вул, О. Н. Крохин, Д. Н. Наследов, А. А. Рогачёв, С. М. Рывкин, Ю. М. Попов, А. П. Шотов, Б. В. Царенков).

# Омический контакт

В то время никто не мог предсказать яркое сегодняшнее будущее этим чрезвычайно ненадежным лазерам (срок службы - часы), работавшим при температуре жидкого азота.

Пороговые токи высоки, материалы ДЛ имеют высокое сопротивление, контакты горят - малый срок службы. Первый омический контакт для ДЛ ближнего ИК создал ***В.П.Дураев***.

Срок службы увеличился, но рабочая температура низка.

# Гетеро структуры

Следующим важным шагом было использование в диодных лазерах гетеро структур [6] (двойное ограничение), что позволило реализовать их работу при комнатной температуре.

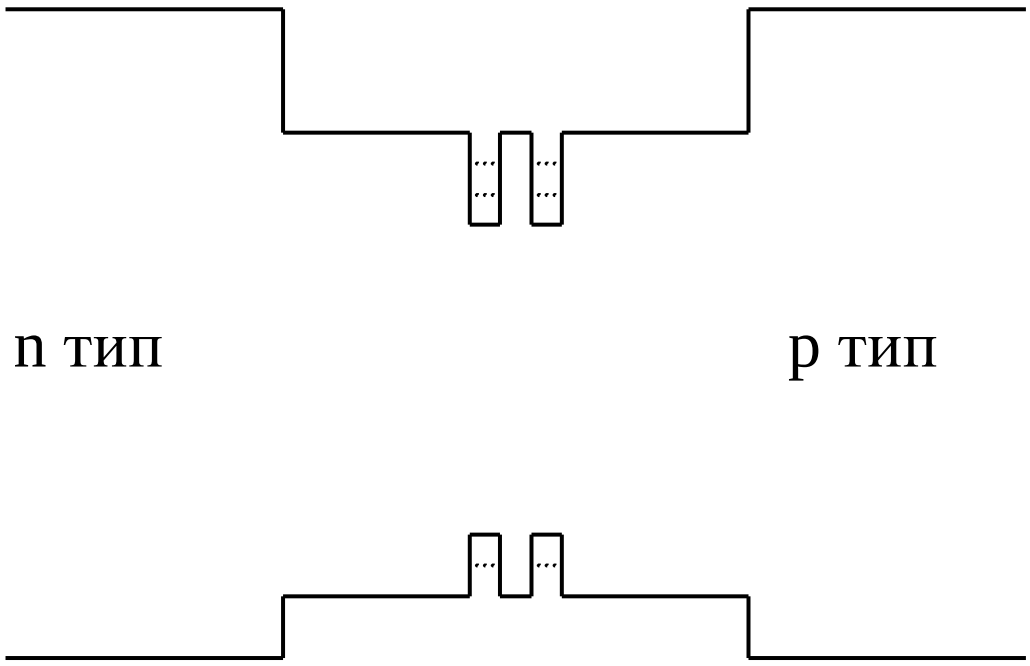
[6] Zh.Alferov, V.Khalfin, R.Kazarinov, A characteristic feature of injection into heterojunctions, Fiz.Tverd.Tela, 8, 3102-3105 (1966) [Sov.Phys.Solid State, 8, 2480 (1967)]

Нобелевская лекция ***Ж.И.Алферова***.

[7] Zh.Alferov The double heterostructure: concept, and its applications in physics, electronics and technology, Nobel lecture December 8, 2000

# Двойное ограничение

Для создания гетеро структур использовались полупроводниковые твердые растворы, например типа $Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$. Пример зонной диаграммы гетеро структуры.




Ширина запрещенной зоны зависит от состава твердого раствора. Приведены две квантово размерные ямы (ограничение электронов).

Показатель преломления твердого раствора зависит от его состава - волновод (ограничение фотонов).

# Напряженные гетеро структуры

Гетеро структуры состоят из слоев твердых полупроводниковых растворов разного состава, имеющих разную ширину запрещенной зоны.

Платой за это являлись разные параметры решеток слоев и разные коэффициенты их теплового расширения. Итог: возникновение дислокаций и быстрая деградация.

Развитие технологии позволило создавать все более и более тонкие гетеро слои. Оказалось, что при определенной толщине слоя (квантово-размерные слои) образуется напряженная гетеро структура, в которой гетеро слой повторяет параметры решетки матрицы. В такой структуре не образуются дислокации, она не деградирует.

# Историческая справка.

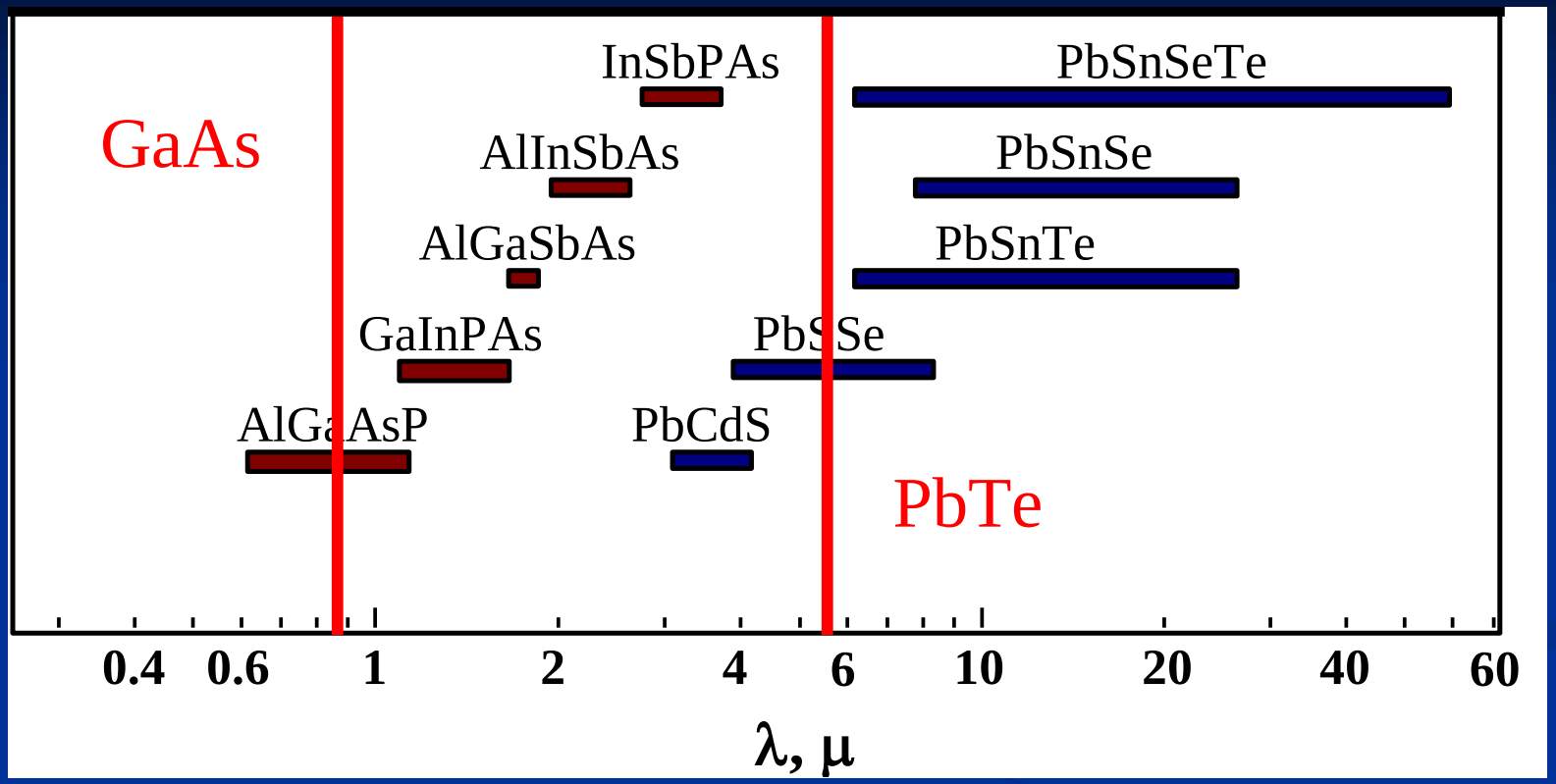
До сих пор речь шла о ДЛ на основе полупроводников $A^{III}B^{V}$ (типа GaAs), работающим в ближнем ИК диапазоне.

В 1964 был создан новый тип диодных лазеров на основе полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ (типа PbTe), которые работают в среднем ИК [8].

[8] J.F.Butler, A.R.Calawa, R.J.Phelan,Jr., A.J.Strauss, T.C.Harmann, R.H.Redicker, PbTe Diode Laser, Appl.Phys.Lett., 5, 75 (1964)

В СССР этот тип ДЛ появился значительно позже (~1973) – ***А.П.Шотов, И.И.Засавицкий***, а также ***А.Д.Britов, Г.А.Колюжная, Ю.В.Косичкин***.

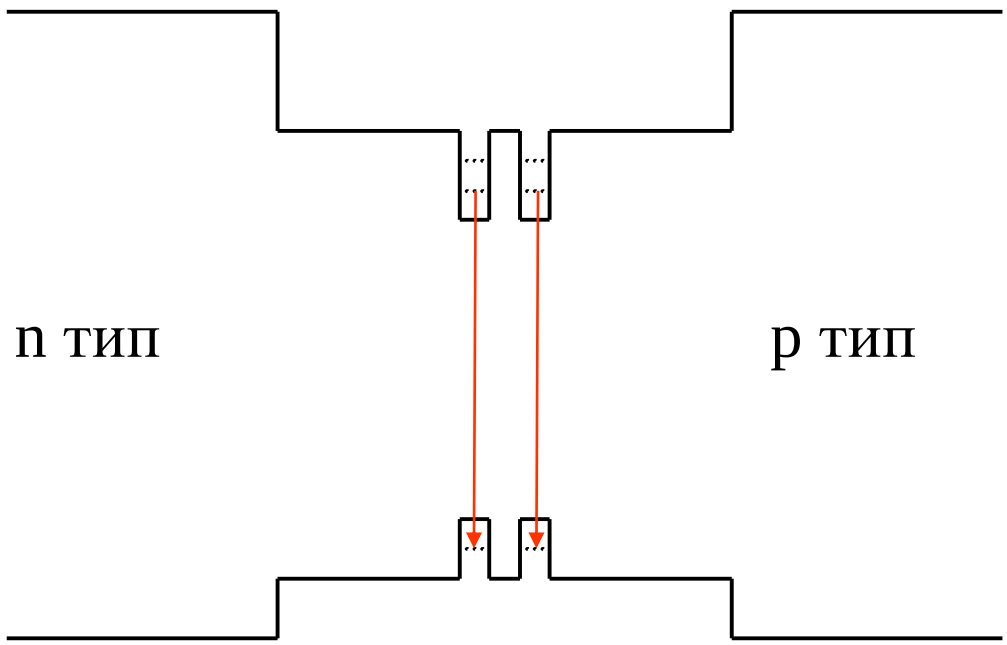
# Твердые растворы




Первые ДЛ ближнего и среднего ИК диапазонов были созданы на основе GaAs и PbTe (красные вертикальные прямые). Спектроскопические применения ограничены. В дальнейшем стали использоваться тройные, а затем четверные твердые растворы для расширения диапазона работы ДЛ. Данные , приведенные на рисунке, соответствуют состоянию дел к 1993 году. Спектроскопия на основе ДЛ возможна во всем диапазоне спектра от 0.6 до 50 μ.

# Квантово-размерные структуры

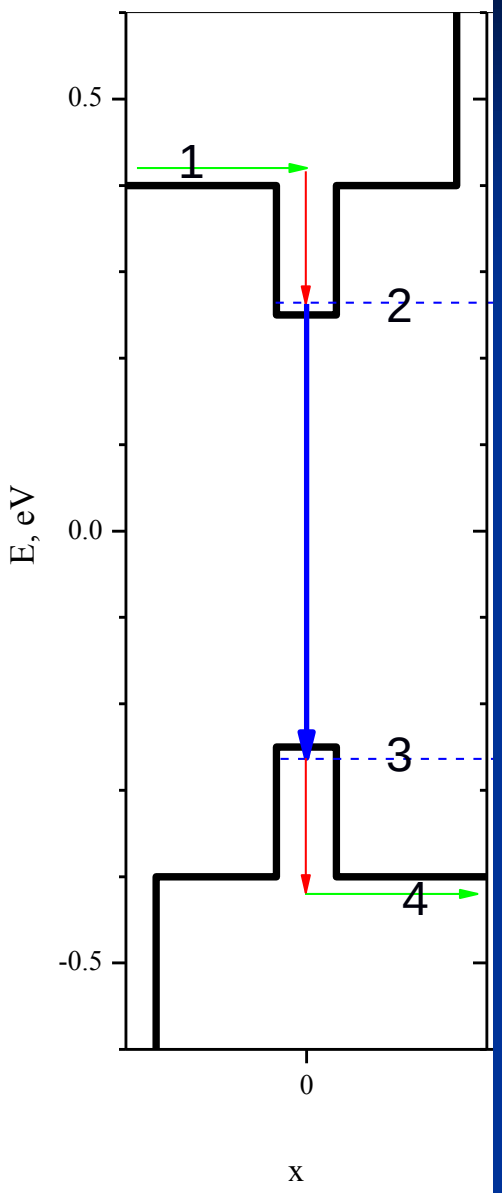
Пример зонной диаграммы квантово-размерной гетеро структуры. Ширина запрещенной зоны зависит от состава твердого раствора. Приведены две квантово размерные ямы.




В квантово-размерной гетеро структуре энергия электронов квантуется (пунктиры). Поэтому частота перехода (красная стрелка) зависит не столько от состава, сколько от ширины квантовой ямы.

По этой причине, используя современные технологии, можно создавать гетеро структуры с любым наперед заданным набором свойств.

# Принцип работы ДЛ.




Накачка осуществляется прямой инжекцией носителей тока (высокая эффективность) в зону проводимости.

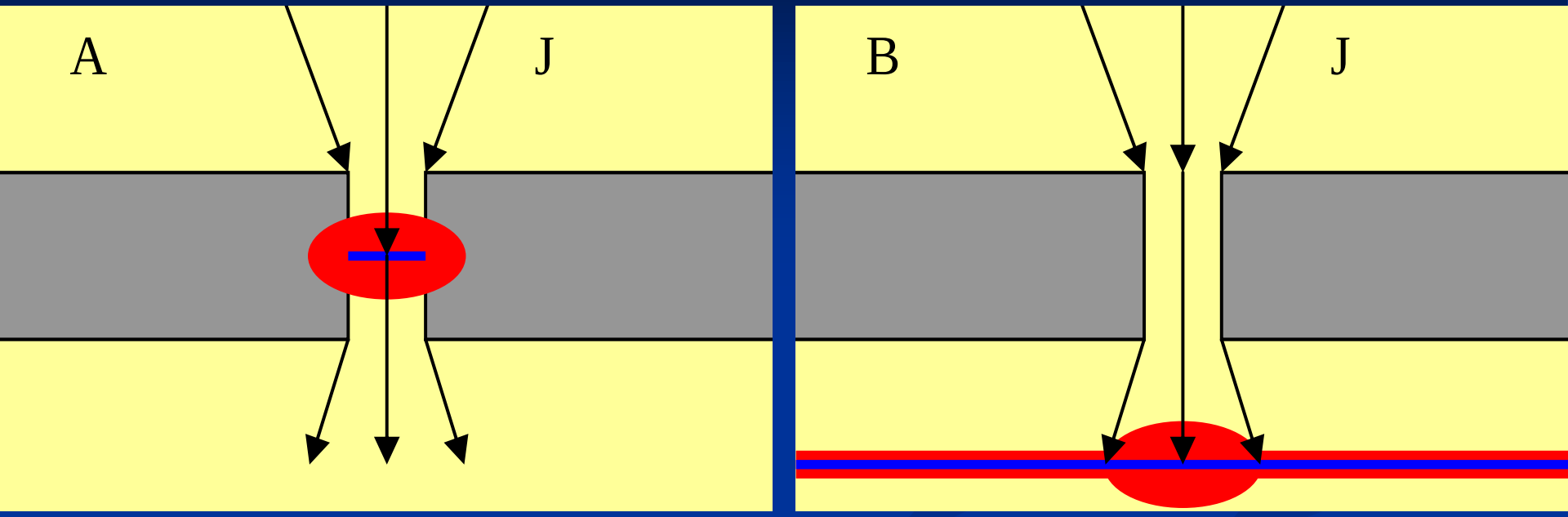
Внутри квантовой ямы происходят: релаксация электронов (1-2), излучение (2-3), релаксация (3-4), после чего электроны покидают ДЛ через валентную зону.

Видно, что в ДЛ реализуется оптимальная четырехуровневая схема генерации. В других типах лазеров уровни энергии задаются природой. В ДЛ эти уровни могут быть оптимизированы технологически.

В современных ДЛ расстояния между уровнями 1-2 и 3-4 (красный) находятся в резонансе с энергией оптических фононов, что обеспечивает времена релаксации на уровне 0.1 псек и низкие пороговые токи ~ мА.

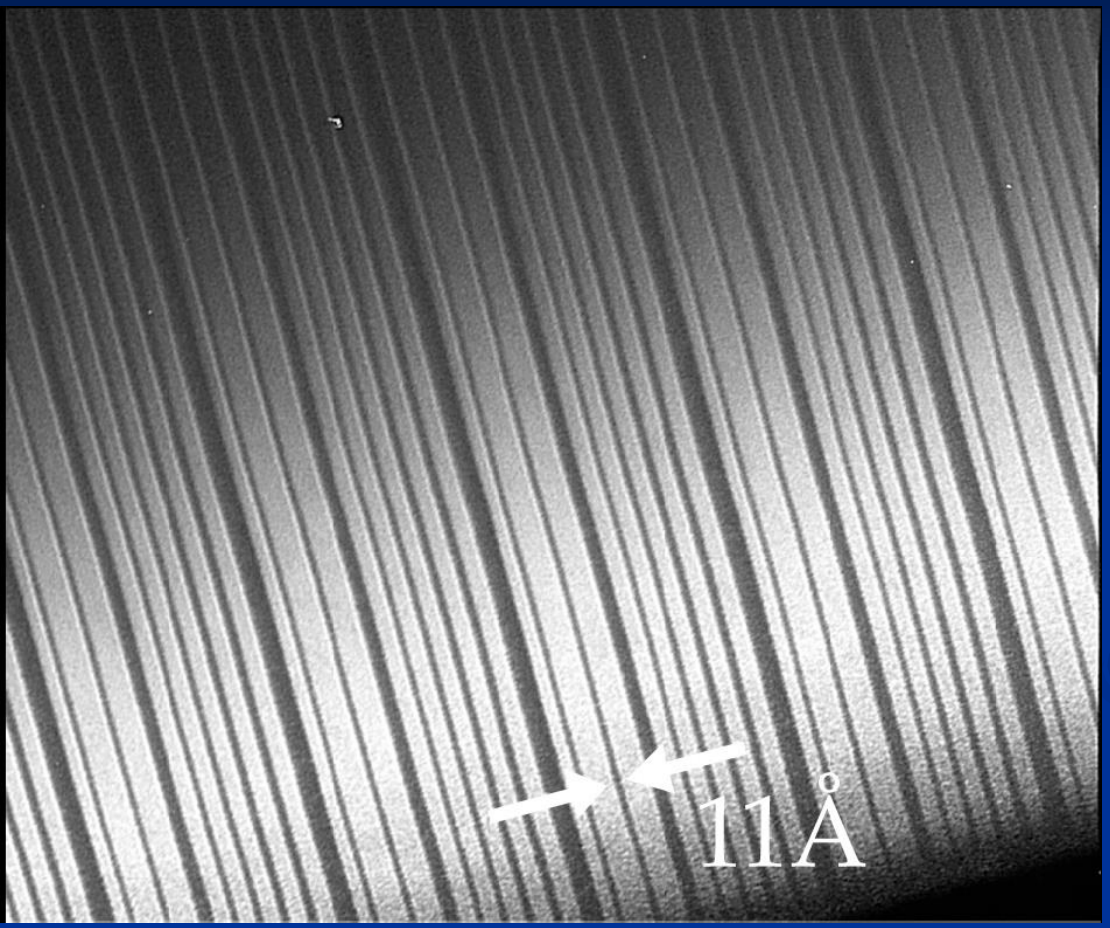
***Частота генерации 2-3 (синий) может быть сделана любой.***

# Типы ДЛ структур




Широкое применение ДЛ потребовало изменения технологии их изготовления. Раньше использовалась технология меза структур (левая диаграмма), в которой p-n переход располагался внутри изолятора. Выход хороших ДЛ, изготовленных по этой технологии, составлял ~ 1 %. В настоящее время используется технология ограниченного усиления (правая диаграмма), что привело к увеличению более чем на порядок кпд производства ДЛ.

# Квантово-каскадные лазеры




Следующим этапом развития технологии стали квантово каскадные ДЛ (QCL).

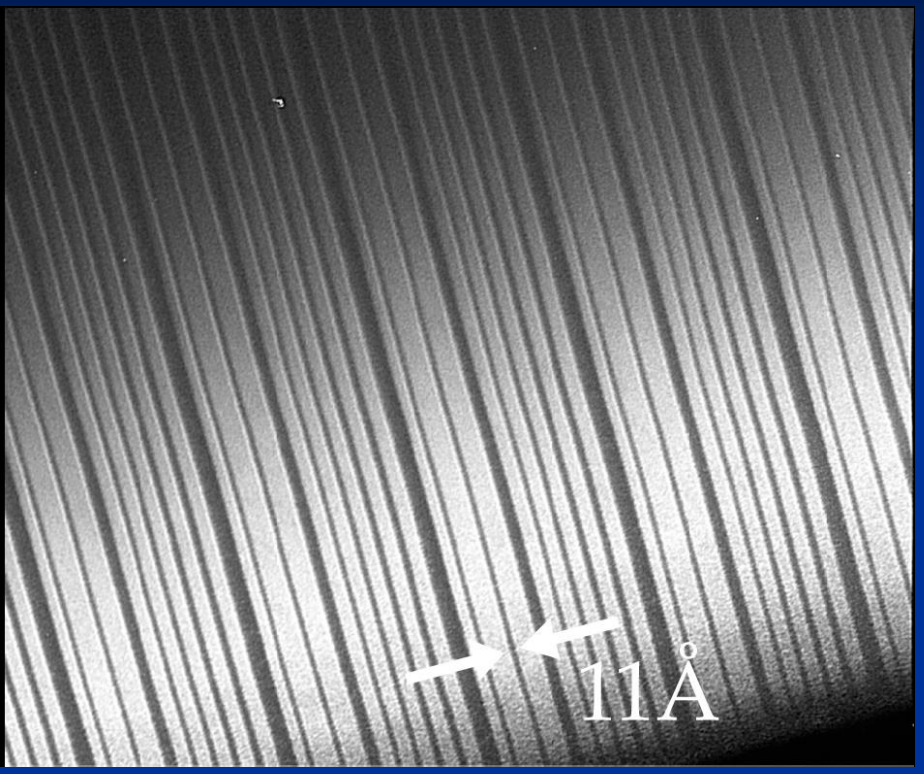
Каждый слой оптимизирован для решения конкретной задачи работы лазера.

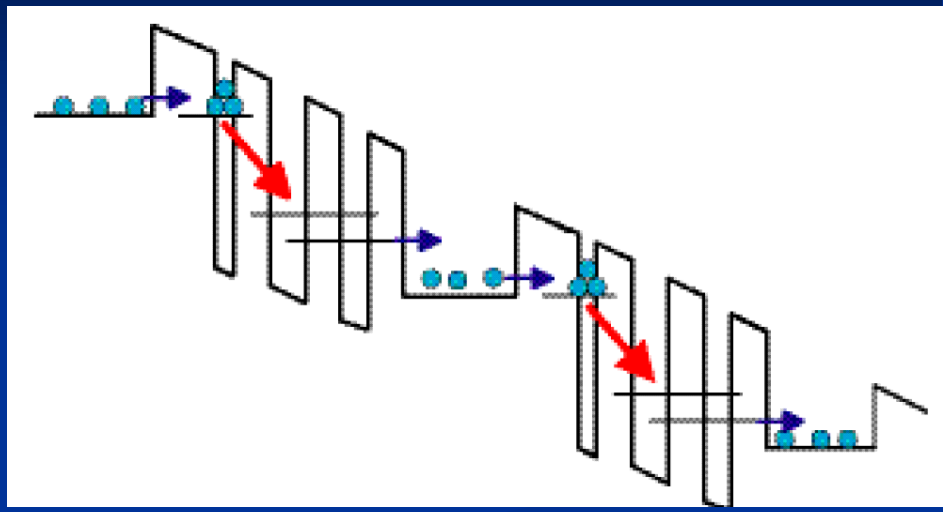
Кроме того, современный уровень технологии позволяет воспроизводимо повторять эти структуры.

Современные QCL содержат десятки – сотни таких периодов.

Создаются такие структуры на основе полупроводников $A^{III}B^{V}$.

# Квантово-каскадные лазеры



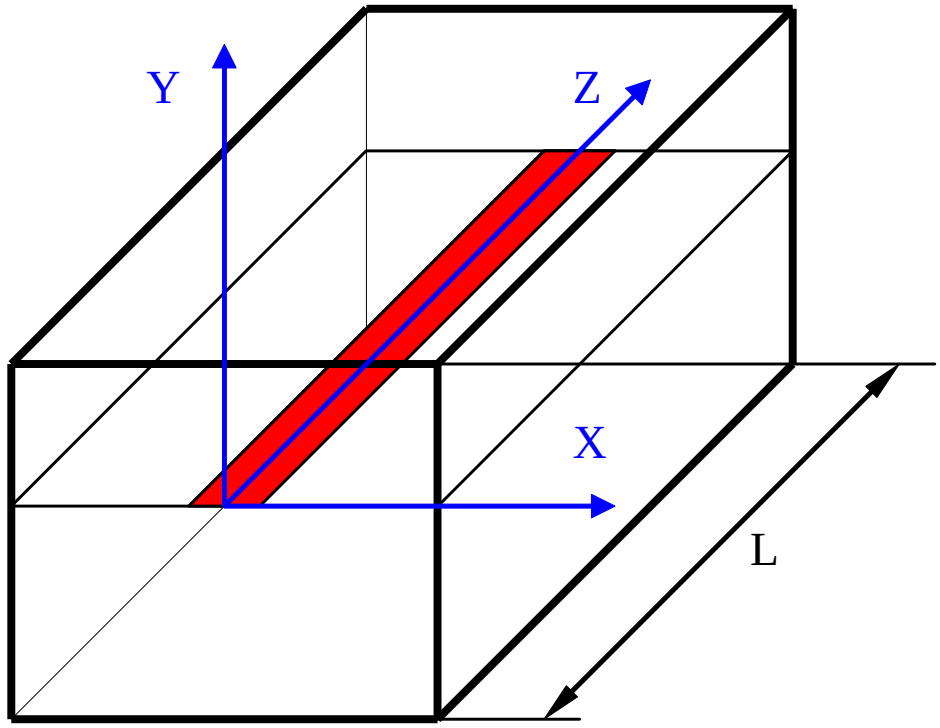



В QCL каждый слой оптимизирован для решения своей задачи: инжекция, релаксация, излучение.

В QCL каждый электрон накачки проходит десятки – сотни периодов структуры, излучая в каждом из них.

Результат: сегодня QCL среднего ИК диапазона работают при комнатной температуре.

# Структура ДЛ




ДЛ представляет собой параллелепипед полупроводникового кристалла. Внутри кристалла находится активная область ДЛ (красная).

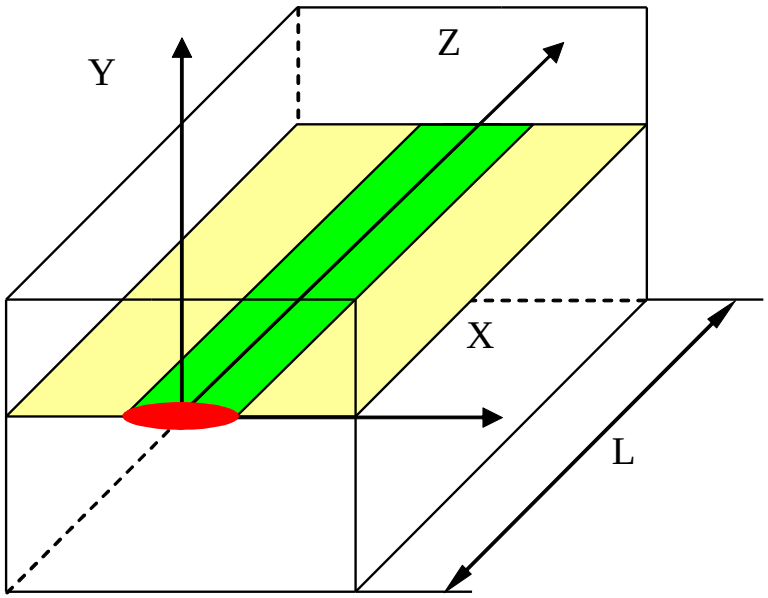
Структура активной области в направлении Y была рассмотрена выше. Ее размер находится на уровне долей μ.

VCSEL требует отдельного рассмотрения.

Характерная длина L находится на уровне 0.2 - 0.5 у ДЛ ближнего и среднего ИК. Длина QCL значительно больше - 2 мм.

Внутри кристалла находится активная область ДЛ (красная), в которой происходит генерация излучения. Ширина активной области определяется используемой технологией и находится на уровне 3 - 30 μ.

# Диаграмма излучения ДЛ

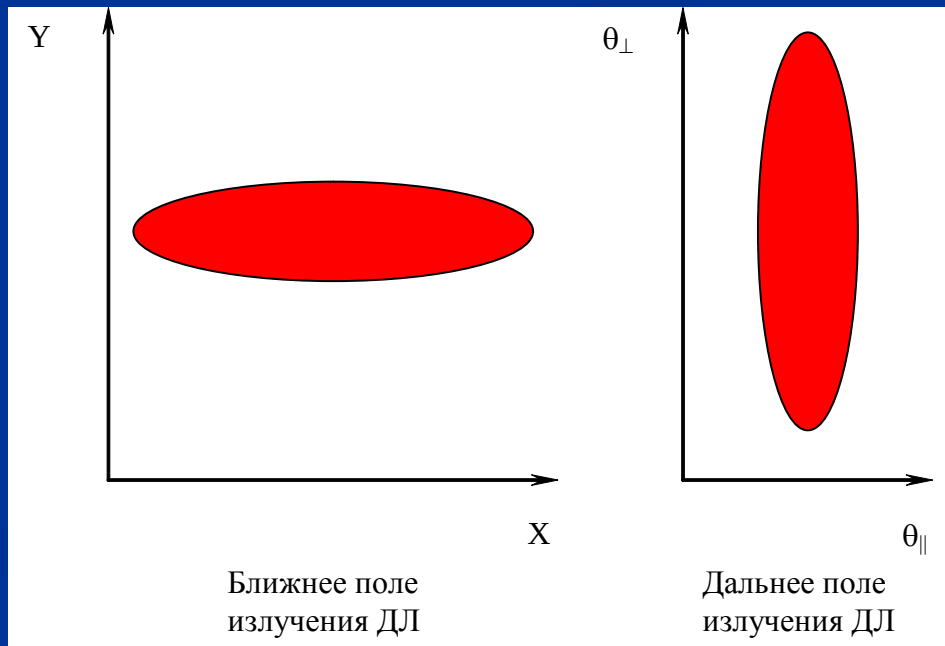



До этого момента мы рассматривали, что происходит внутри ДЛ. Теперь рассмотрим свойства его излучения.

На выходном торце ДЛ (ближнее поле) имеется излучение (красный эллипс) с поляризацией параллельной X (подробнее об этом в следующих лекциях).

Диаграмма (дальнее поле) есть Фурье образ ближнего поля с поляризацией параллельной оси X.

На правом рисунке приведены типичные формы ближнего и дальнего полей ДЛ – эллипсы, вытянутые вдоль осей X и Y, соответственно.



# Резонаторы

Резонатор обеспечивает оптическую обратную связь, необходимую для работы ДЛ.

Первоначально во всех ДЛ использовались резонаторы Фабри-Перо, образованные торцами лазерного кристалла (длина ~ 0.3 мм). Работать можно, но не удобно (один раз линию видишь, в другой раз нет).

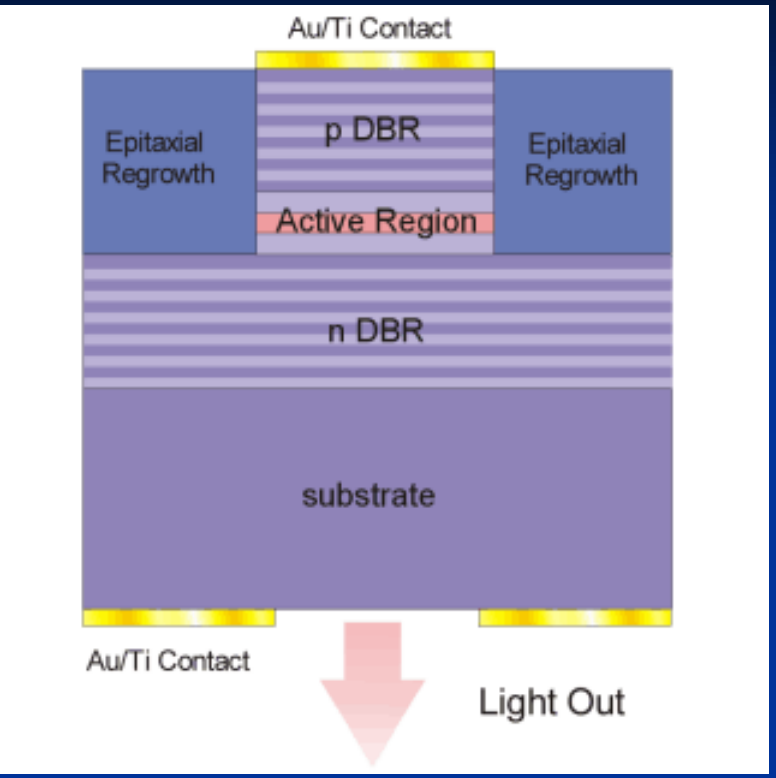
Для решения этой проблемы была разработана технология РОС ДЛ (Распределенная Обратная Связь – DFB DL).

В настоящее время все ДЛ на основе $A^{III}B^{V}$ используют этот тип резонаторов.

Для $A^{IV}B^{VI}$ такую технологию пока разработать не удалось – они не конкурентно способны по сравнению с QCL.

Используют также внешний резонатор (В.Л.Величанскийй, В.П.Дураев).

# VCSEL




В VCSEL (Vertical Cavity Surface Emitting Laser) усиление света происходит в очень узкой активной области. По этой причине коэффициент усиления очень мал. Это требует использования многослойных зеркал (DBR) с очень большим коэффициентом отражения (0.999…). Другая особенность VCSEL – короткий резонатор. Результат – расстояние между модами резонатора очень велико, что обеспечивает возможность широкодиапазонной перестройки частоты ДЛ (~50 $см^{-1}$) током накачки.

Недостатки:

1. Функционирование VCSEL требуют очень высокой добротности резонатора. Результат – даже незначительная деградация добротности резонатора приводит к значительной деградации свойств VCSEL.
2. Структура VCSEL имеет цилиндрическую симметрию относительно направления выходящего излучения. Результат – VCSEL обладают неустойчивостью к генерации поперечных мод, а также поляризации.

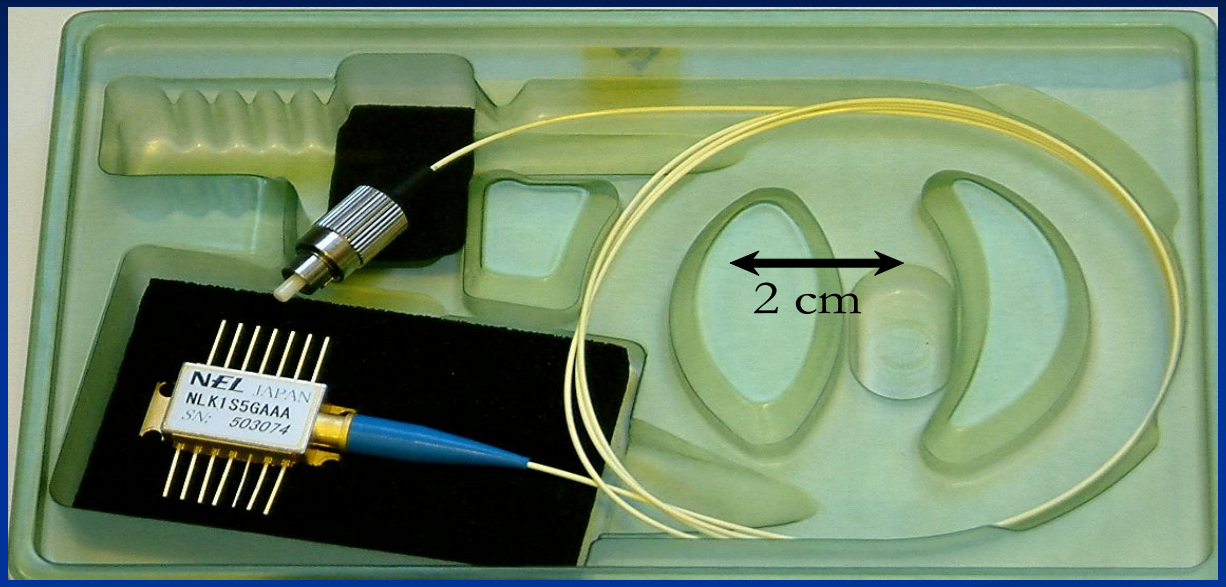
# ДЛ модуль

На заре ДЛС ДЛ представлял собой прямоугольный кристалл полупроводникового материала размером ~ 100 μ. Для обеспечения электрического контакта, экспериментатор своими руками устанавливал этот кристалл в миниатюрные наковальни (я это делал сам).

Затем научились подпаивать два провода к кристаллу.

Сегодня это в далеком прошлом. Производитель устанавливает ДЛ в герметичный модуль, заполненный инертным газом для предотвращения деградации. Обычно в состав современного ДЛ модуля входят также датчик температуры, Пельтье элемент, фотоприемник обратной связи и модуль состыковки ДЛ с одномодовым волокном.

# Модуль ДЛ ближнего ИК диапазона




Внешний вид модуля DFB ДЛ ближнего ИК диапазона.

Вывод излучения через одномодовое волокно;

Пороговый ток – 5-10 мА;

Мощность – 20 мВт;

Срок службы – 60 лет.

# Ближний и средний ИК диапазоны

На первом этапе, области применения ДЛ ближнего и среднего ИК диапазонов существенно различались.

В ближнем ИК регистрировались спектры ионов в плазме, а также некоторых атомов (Cs, Rb, и т.д.) для создания стандартов частоты (***В.Л.Величанский***).

Задачей среднего ИК было исследование спектров молекул. ***Долгое время именно это было областью ДЛС.***

Со временем эта четкая граница была размыта. Первым кто предложил нам регистрировать обертон в ближнем ИК был ***В.С.Летохов***. Это была регистрация обертона HF. Тогда у нас не получилось (сейчас понятно почему). Теперь мы это делаем легко.

Сегодня регистрация спектров молекул в ближнем ИК стала доминирующей. Почему - ниже.

# История ДЛС

Первые спектры высокого разрешения молекул с помощью ДЛ были получены в 1970 (***E.D.Hinkley***) [9].

[9] E.D.Hinkley, High resolution IR spectroscopy with a tunable diode laser, Appl.Phys.Lett., 16, 351 (1970)

С этого момента можно отсчитывать историю ДЛС.

***A.W.Mantz*** создал первый коммерческий ДЛС спектрометр для исследования спектров $UF_6$ для лаборатории Лос-Аламос. Этот грант положил начало его компании Laser Analytics, которая в течение многих лет доминировала в области разработки ДЛС систем для разных применений.

# История ДЛС в СССР

В нашей стране спектры молекул с помощью ДЛ были получены в 1978 практически одновременно в трех группах: ***А.Д.Бритов*** [10], ***Ю.А.Курицын*** [11] и ***А.И.Надеждинский*** [12] после появления у нас ДЛ среднего ИК диапазона.

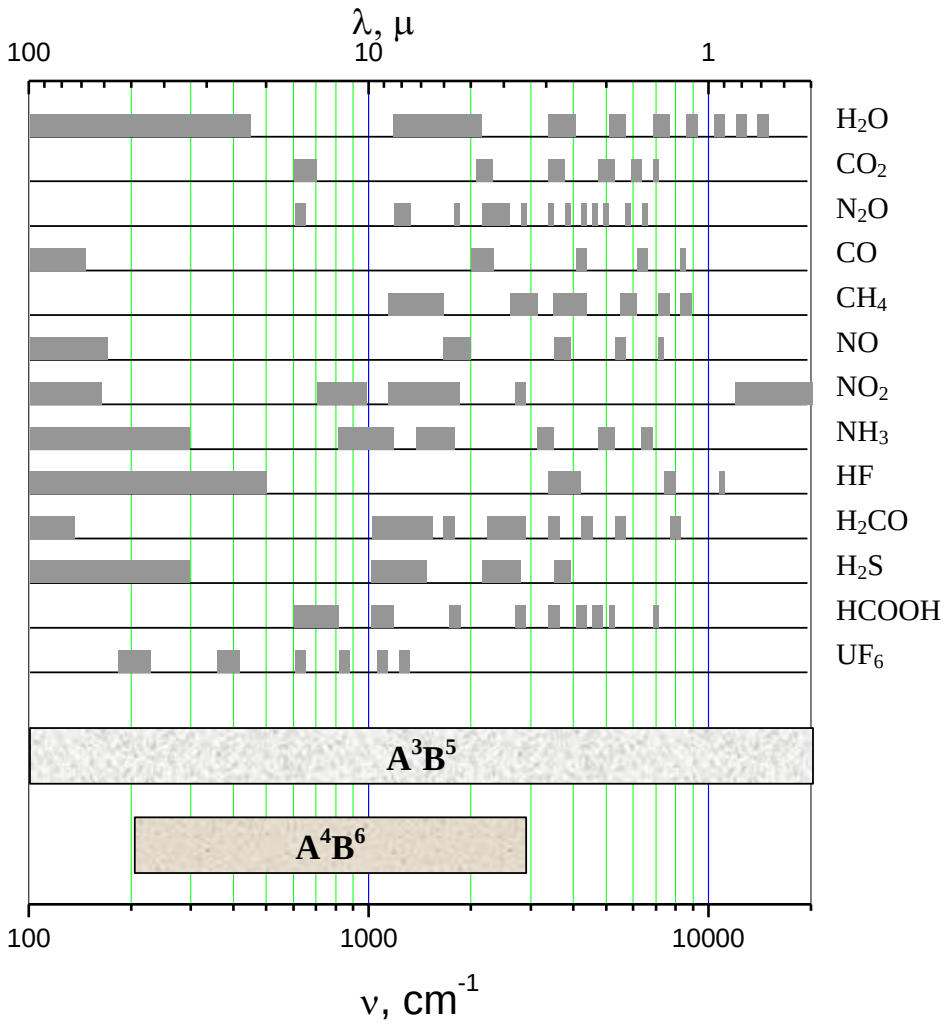
[10] Бритов А.Д., Караваев С.М., Калюжная Г.А., Курбатов А.Л., Горина Ю.И., Сиваченко С.Д., Оптико-механическая промышленность, 1978, №7, с.13.

[11] Веденеева Г.В., Засавицкий И.И., Колошников В.Г., Курицын Ю.А., Шотов А.П., Письма ЖТФ, 1978, т.4, с.927.

[12] Анзин В.Б., Глушков М.В., Горина Ю.Т., Калюжная Г.А., Косичкин Ю.В., Надеждинский А.И., Краткие сообщения по физике (ФИАН), 1978, №4, с.18.

В 1985 коллективу в составе Г.С.Баронов, Л.Н.Курбатов, ***А.Д.Бритов***, Б.А.Волков, ***И.И.Засавицкий***, Г.А.Колюжная, А.П.Шотов, Ю.В.Косичкин, ***А.И.Надеждинский***, В.Г.Колошников, ***Ю.А.Курицын***, ***В.У Хаттатов*** (братская могила) была присуждена Государственная премия СССР за цикл работ “Перестраиваемые лазеры на полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ и молекулярная спектроскопия высокого разрешения на их основе”.

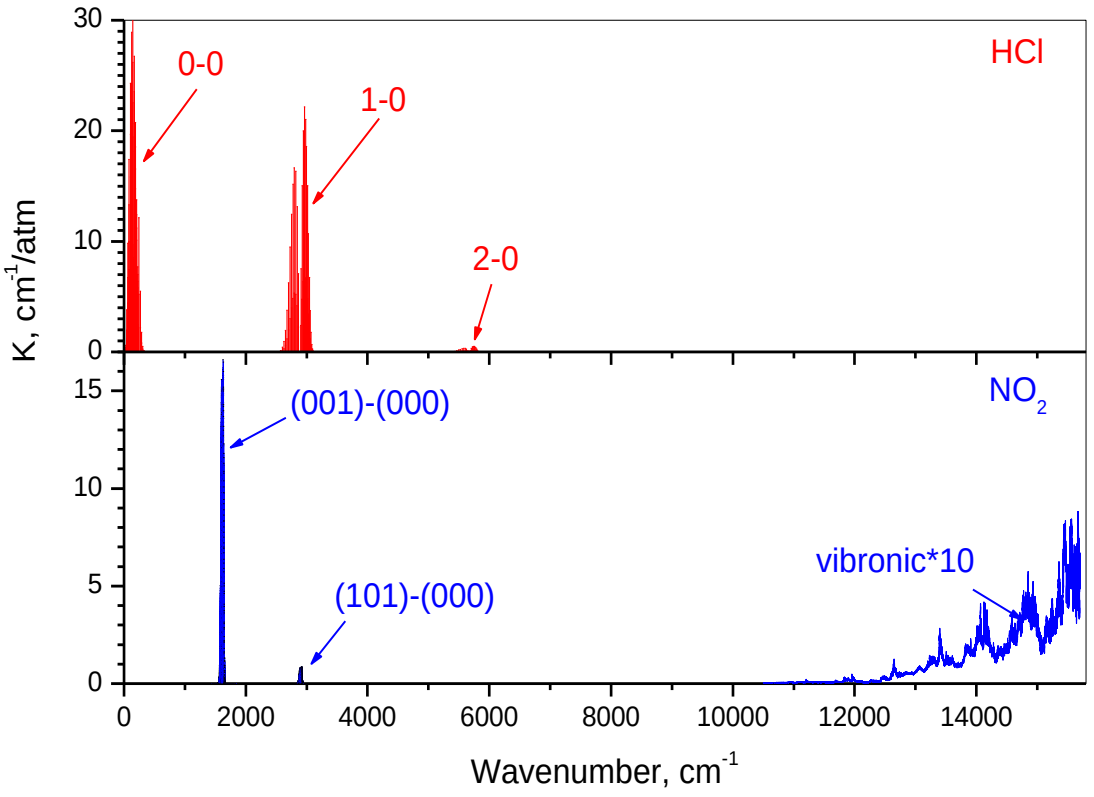
# Диодные лазеры




Существующие в настоящее время типы ДЛ перекрывают огромный спектральный диапазон от ближнего УФ до ТГц диапазона, где располагаются полосы поглощения различных молекул. Это позволяет на единой аппаратной и методической основе обеспечить их детектирование, используя единые аппаратные и методические средства.

***Т.о., регистрировать различные молекулы можно в различных спектральных диапазонах, используя различные типы ДЛ.***

# Спектры молекул




Спектры HCl и $NO_2$

***Видны несколько полос поглощения. Максимальное поглощение в среднем ИК.***

В спектрах молекул выделяют 5 типов полос: вращательная (только для дипольных молекул, вне области ДЛС), фундаментальные (средний ИК), обертона, составные колебания, а также электронные переходы (в области работы ДЛ только у $O_2$ и $NO_2$).

# Где работать?

Традиционный подход: работать надо там, где сигнал (поглощение) больше – фундаментальные полосы в среднем ИК. Ответ неправильный.

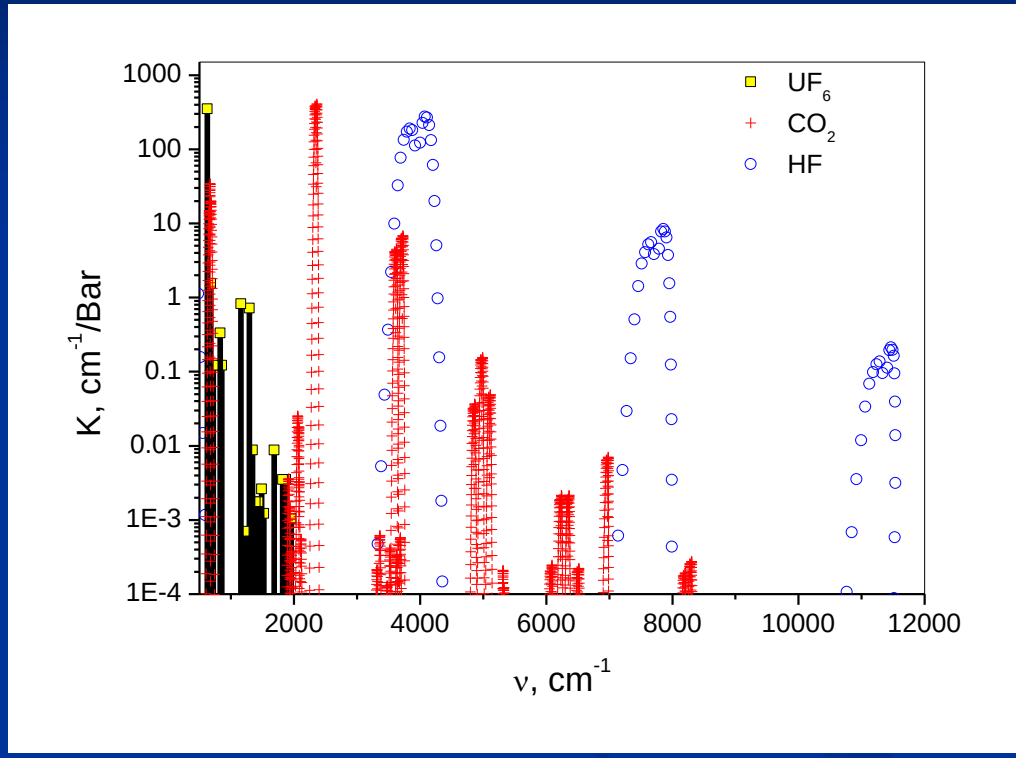
Правильный ответ: работать надо там, где отношение сигнал/шум максимально.

Это требует анализа физических свойств всех участников: молекулы, ФД и ДЛ.

# Молекула

Поглощение в фундаментальных полосах (средний ИК) во много раз сильнее поглощения в обертонах (ближний ИК).

Во много раз – это сколько? Ответ на этот вопрос дает адиабатическая теория спектров молекул, в которой рассматривается движение электронов при заданном положении ядер. Движение ядер при этом учитывается по теории возмущений (параметр Борна-Оппенгеймера). В этом случае “много” определяется величиной √(m/M), где m – масса электрона, а M – эффективная масса колебания.



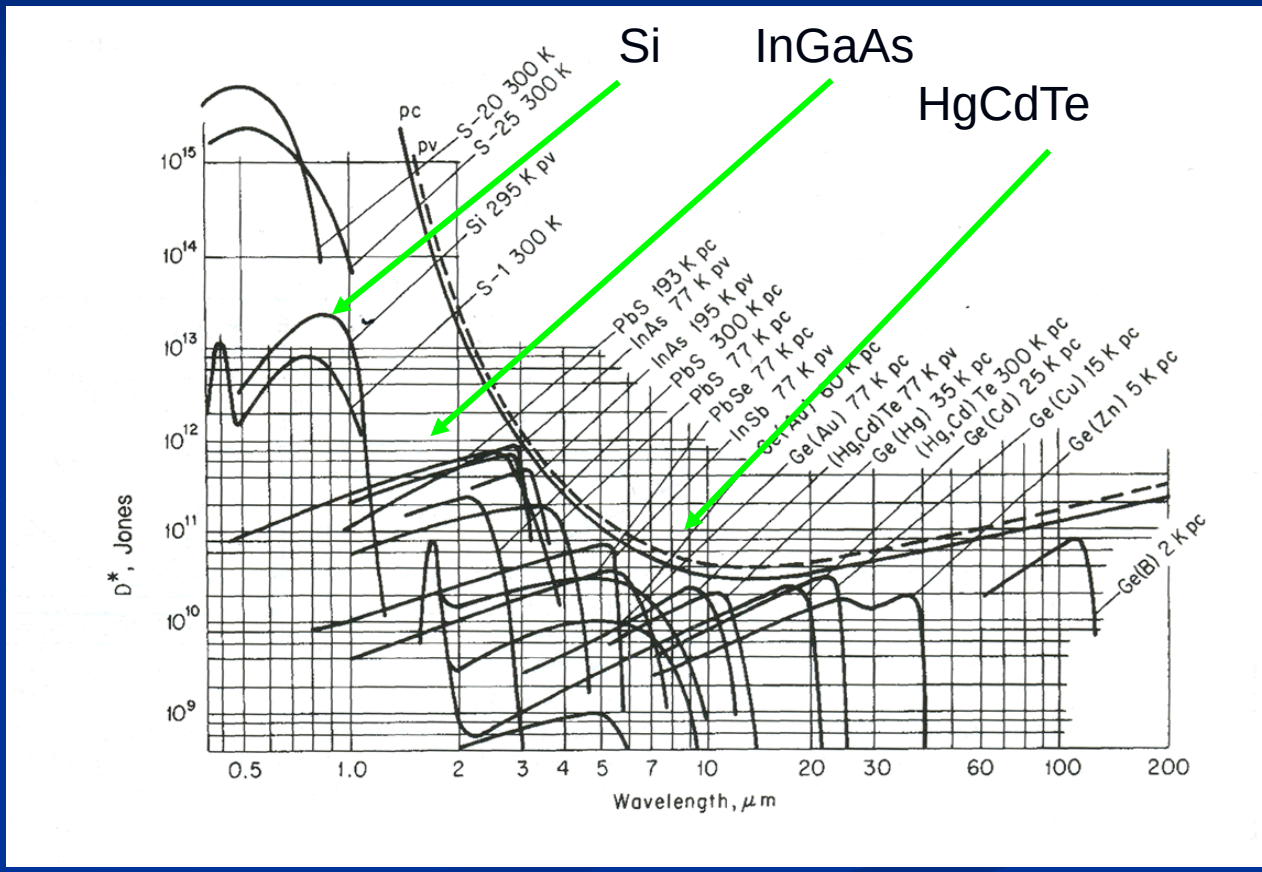

С учетом этой классификации все молекулярные полосы поглощения могут быть разделены на 3 группы:
1. M~1 (колебания водородной связи).
2. M~10 (C-O, N-O, …)
3. M~100 ($UF_6$, $OsO_4$, …)

Спектры HF, $CO_2$, $UF_6$, (характерные представители рассмотренных групп), для которых обертон слабее в 30, 100 и 300 раз, соответственно.

# Различные типы ФП

Для детектирования света используются различные светочувствительные элементы. До недавнего времени основными были тепловые фотоприемники. Сегодня они находят применение лишь в дальней ИК области спектра.

В настоящее время доминируют ФП, основанные на фотоэффекте, которые называются квантовыми. Обнаружительная способность D* разных квантовых фотоприемников.
Jones = см*Гц$^{0.5}$/Вт.
В настоящее время основными являются фотодиоды из различных полупроводниковых материалов: Si для УФ и видимого диапазонов; InGaAs для ближнего ИК и HgCdTe (МСТ, КРТ) для среднего ИК.

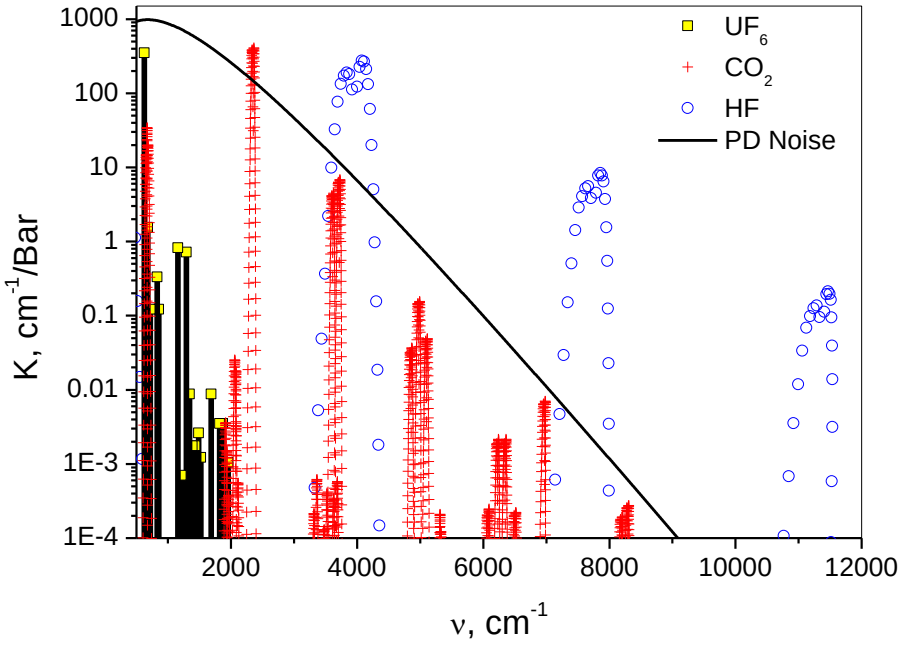



На графике приведен также теоретический предел, с помощью которого можно определить шумы фотоприемника.

# Спектры молекул + ФД

Сопоставление сигнала (поглощение) с шумом ФД для трех групп полос приводит к принципиальному заключению: водородные связи нужно детектировать с помощью их обертонов.

Для второй группы отношение сигнал/шум для фундаментальной полосы и обертонов одинаковы. Поэтому предпочтение зависит от квалификации исследователя. Мы работаем в ближнем ИК и имеем лучшие результаты.



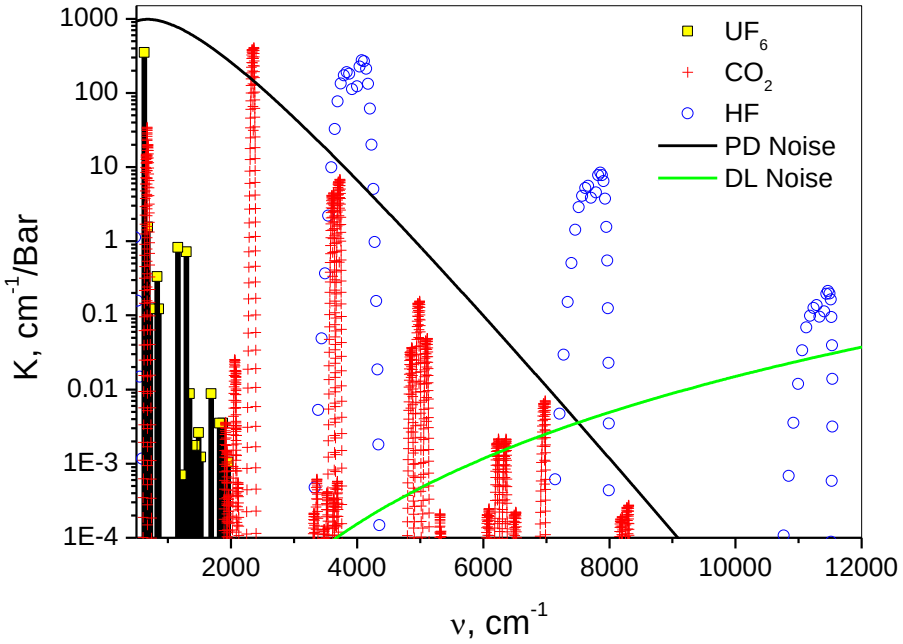

Для третьей группы работа в средней ИК области является предпочтительней. По этой причине измерение изотопического состава $UF_6$ производилось нами в средней ИК области.

# Молекулы + ФД + ДЛ

Желанию работать но высоких обертонах водородной связи препятствует диодный лазер со своими квантовыми шумами.

Зеленая кривая шумы спонтанного излучения ДЛ

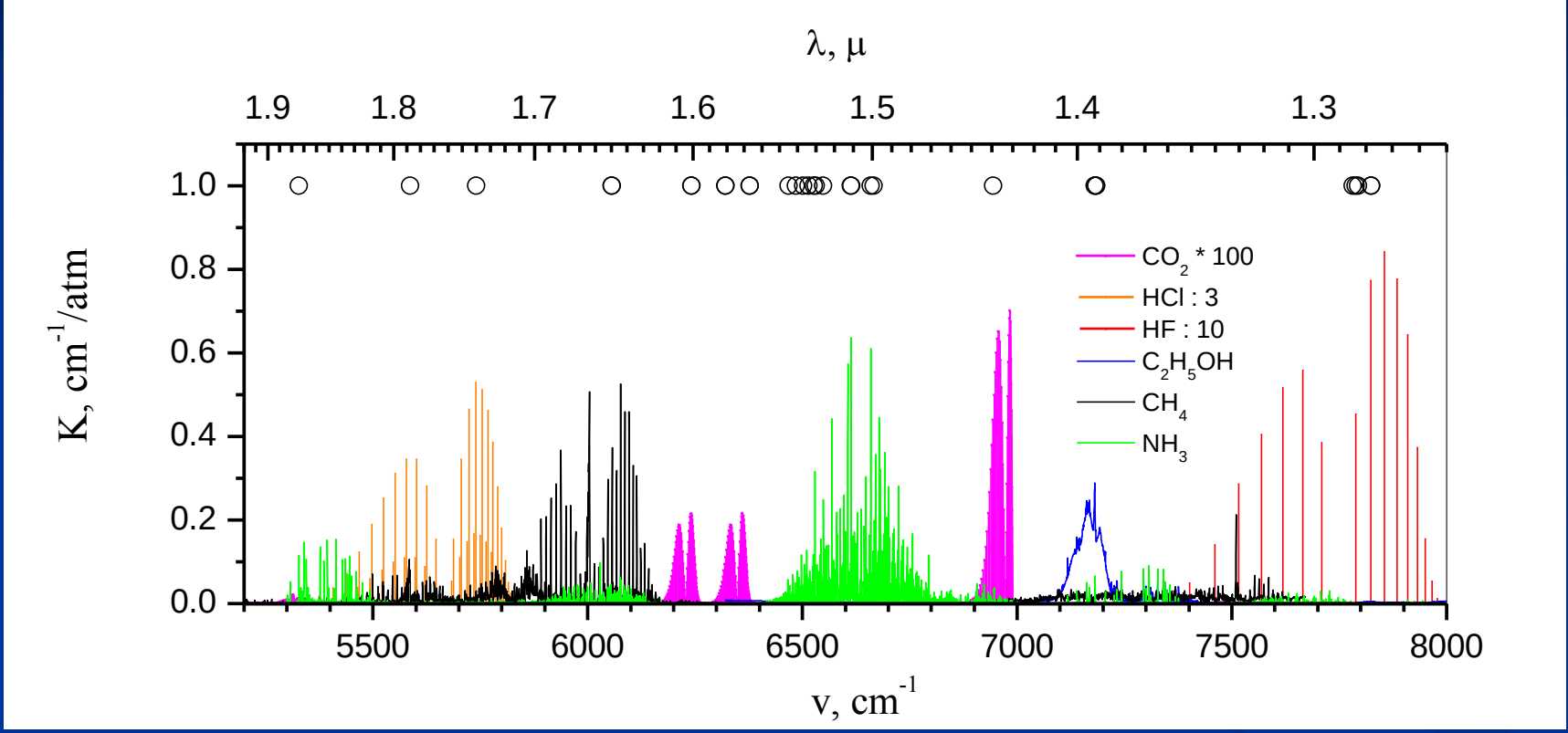
Для детектирования полос поглощения водородных связей молекул оптимальным является ближний ИК, где расположен обертон.




***Это первый физический трюк, когда мы делаем не то, что все остальные.***

***Преимущество в S/N в ближнем ИК по сравнению со средним ИК может достигать 200 (HF).***

# Диодные лазеры и спектры молекул в ближнем ИК диапазоне




Практически все молекулы имеют полосы поглощения между 1 и 2 μ (ближний ИК). Расположенные в этом спектральном диапазоне обертона являются характеристическими для связей C-H, N-H, O-H и т.д. Здесь же работают выпускаемые промышленностью диодные лазеры (срок службы 60 лет). Кружки описывают линейку ДЛ, имеющуюся в отделе ДЛС.

Для практических применений важно то, что этот диапазон безопасен для глаз.