

Aus den Elementen zur MIR-Laserdiode

042 Lars Mechold,
Laser Components GmbH

Durchstimmbare Bleichalkogenid-Laserdioden für den mittleren Infrarotbereich werden weltweit zumeist für hochauflösende Absorptionsspektroskopie eingesetzt. Mit Materialkombinationen wie z.B. Bleiselenid sowie dessen Variationen mit kleinen Beigaben von Strontium, Europium oder Zinnselenid konnte der Spektralbereich von 3-25 μm erschlossen werden (mittleres Infrarot, MIR). Viele wissenschaftliche Publikationen aus dem Bereich der Molekülphysik, der Umwelt sowie jüngst auch der Plasmaphysik zeigen den breiten Anwendungsbereich dieser Strahlungsquellen. Im vorliegenden Beitrag werden die Produktionsschritte von den Ausgangselementen bis zur fertigen Laserdiode dargestellt sowie Eigenschaften und Anwendungsbereiche aufgezeigt.

1 Anwendungsbereiche von MIR-Laserdioden

Der breite Emissionsbereich des Materialsystems IV-VI¹ macht es möglich, viele Molekülphänomene und vielversprechende rotationsvibratorische Absorptionsbanden zu untersuchen. Die Einzigartigkeit dieser Laserdioden liegt in der spektralen Auflösung von einigen 10^{-4} cm^{-1} bei gleichzeitiger kontinuierlicher Durchstimbarkeit über typischerweise einige Wellenzahlen². Damit ist es möglich, einzelne Absorptionslinien einer Bande auszuwählen und auch Feinheiten des einzelnen Linienprofils bis hin zum Dopplerlimit zu analysieren.

Mit der Verwendung von einzelnen Absorptionslinien aus den Fundamentallinien im mittleren Infrarot entsteht eine selektive und hochsensible Diagnostik, die auch im on-line Betrieb eingesetzt werden kann. So gibt es zukunftsweisende Ergebnisse z.B. für die Prozess- und Abgasanalyse von Verbrennungsvorgängen sowie für das Verständnis von plasmachemischen Zusammenhängen in der Plasmatechnik, einer bedeutenden Schlüsseltechnologie unserer Zeit [1]. Die hohe Empfindlichkeit der Diagnostikmethode wird auch in der Medizintechnik genutzt. So können in der Atemluft spezielle Moleküle detektiert werden und darüber hinaus auch verschiedene Isotope der Moleküle, z.B. als Marker eingesetzt, quantitativ nachgewiesen werden [2].

Ein Überblick über umweltrelevante Anwendungen ist in [3] gegeben. Auch dort wird eine ganze Reihe von verschiedenen Molekülen diagnostiziert, wie z.B. NO_x , CO_x , O_3 , C_xH_y , HCl , HF , SiF_6 oder H_2S , mit Nachweisgrenzen bis zu $\sim 100 \text{ ppt}^3$. Hier werden Beispiele zur Luftüberwachung sowohl zu ebener Erde als auch in oberen

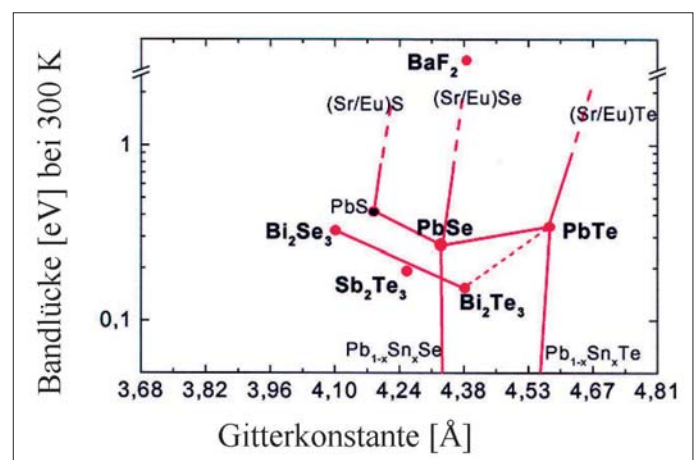


Bild 1: Epitaxiekarte einiger IV-VI-Materialien, die auch zur Herstellung von MIR-Laserdioden verwendet werden [4]

Atmosphärenschichten genannt. Dafür kamen Spektrometer zum Einsatz, die für den Betrieb in Raketenköpfen stabilisiert wurden.

2 Einführung

Die Herstellung der Laserdioden basiert auf zwei unterschiedlichen Konzepten, den eher traditionellen HomostrukturLasern mit einem optisch aktiven pn-Übergang zwischen zwei unterschiedlich dotierten Materialien und den DoppelheterostrukturLasern (DH), die nicht nur den einfachen pn-Übergang, sondern auch weitere Funktionsschichten haben können. Für eine solche Schichtabfolge kommt die in der Halbleiterprozessierung bekannte Molekularstrahlepitaxie (MBE⁴) zum Einsatz. Die wesentlichen Produkte aus der MBE sind einmodige DH-Laser mit Emissionswellenlängen zwischen 3 und 10 μm . Die vorliegende Darstellung der Produktionsschritte wird sich auf solche DH-Laser beschränken.

Bild 1 gibt einen Überblick über die für die Herstellung wichtigen Materialkonstanten Gitterkonstante und die Bandlücke der relevanten Bleichalkogenide.

Die Produktion der Bleichalkogenid-Laserdioden für den mittleren Infrarotbereich ist seit 10 Jahren bei Laser Components GmbH zu Hause. Im Jahr 1993 erfolgte der Technologietransfer vom Fraunhofer Institut für Physikalische Messtechnik in Freiburg zur Laser Components GmbH in Olching. Inhalt war die Übergabe der gesamten Technologie zur Produktion von Bleichalkogenid-Laserdioden. Dazu gehören Anlagen, wie die Materialsynthese und Kristallzucht, die Geräte zur Wafervor- und -nachbereitung wie Sägen und Polieren, die MBE, die Aufbau- und Verbindungstechnik sowie die

¹ Elemente der 4. und 6. Hauptgruppe des Periodensystems

² In der Infrarotspektroskopie wird traditionell mit der physikalischen Größe Wellenzahl $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] gearbeitet. Dabei ist die Wellenzahl umgekehrt proportional zur Wellenlänge im Vakuum. Eine pragmatische Umrechnung ist λ [μm] = $10000 / \tilde{\nu}$ [cm^{-1}].

³ parts per trillion = 10^{-12}

⁴ Molecular Beam Epitaxy



Bild 2: Herstellen und Bearbeiten von Bleiselenid-Lasersubstraten

Messtechnik zur spektralen Feincharakterisierung. Die Dokumentation der Fertigungsschritte umfasst mehr als 70 Einzelanweisungen, so dass hier nur die wesentlichen Schritte genannt werden können.

3 Herstellungsschritte

Nach erfolgreicher Synthese und darauf folgender Zucht von einkristallinem Bleiselenid werden vom Kristall einzelne Scheiben abgesägt. Daraufhin wird am Hall-Messplatz der Dotiergrad des Kristalls geprüft. Diese Substratherstellung beansprucht einen Zeitraum von rund 10 Wochen. Deshalb werden diese Prozessschritte unabhängig von einzelnen Auftragseingängen durchgeführt, so dass ständig geeignetes Material vorliegt. Für den anschließenden Epitaxiervorgang müssen verschiedene vorbereitende mechanische und chemische Polierschritte durchgeführt werden (**Bild 2**).

Die Substrate werden durch eine Schleuse in den Reaktor übergeben. **Bild 3a** zeigt den Molekularstrahlepitaxie-Reaktor für die Laserherstellung.

Wie auch bei anderen Halbleitertechnologien müssen in der MBE die Temperaturen und damit die Materialflüsse aus den verschiedenen Knudenzellen⁵ (auch Quellen genannt) gesteuert und stabilisiert werden. Die zu verdampfenden Feststoffe befinden sich in den Quellen im unteren Bereich des Reaktors. Dort sind acht Quellen sternförmig angeordnet, deren Sichtlinien sich in der Substratposition kreuzen. Das Zu- und Abschalten einzelner Materialflüsse wird über Blenden realisiert. So entstehen auf dem Substrat Gittermischstrukturen mit unterschiedlicher Stöchiometrie, die entsprechend kombiniert ein optisch aktives Bauelement entstehen lassen.

⁵ Behälter, in denen Epitaxiermaterial verdampft wird, wobei das Sublimat durch eine im Vergleich zur Oberfläche vernachlässigbar kleine Öffnung in den Reaktor strömt. Dadurch wird eine konstante Verdampfungsrate gewährleistet.

Die Variation der Emissionswellenlänge ist durch die Steuerung der Bandlücke der aktiven Zone, ihrer umgebenden Potentialbarrieren und spezieller Dotierungen gewährleistet.

Ein Beispiel eines „Standardlasers“ ist in **Bild 3b** gezeigt. Hierbei handelt es sich um eine eigendotierte Bleiselenid-Schicht als aktive Zone, die nach erfolgreicher Prozessierung bei 80 K um 1700 cm^{-1} emittieren wird. Die Bandlücken der angrenzenden Potentialbarrieren wurden mit hochreinem Strontium verschoben.

Nach der MBE muss der Wafer fotolithografisch strukturiert und galvanisch kontaktiert werden, bevor er schließlich vereinzelt und in das Gehäuse eingebaut wird. Der vereinzelt Chip hat eine Grundfläche von $300 \times 350 \mu\text{m}^2$ und eine Höhe von $250 \mu\text{m}$. Auf der n-dotierten Seite wird über einen Streifen von $30 \mu\text{m}$ Breite kontaktiert. **Bild 4** zeigt einen Mitarbeiter bei der Fotolithografie (links) und bei der

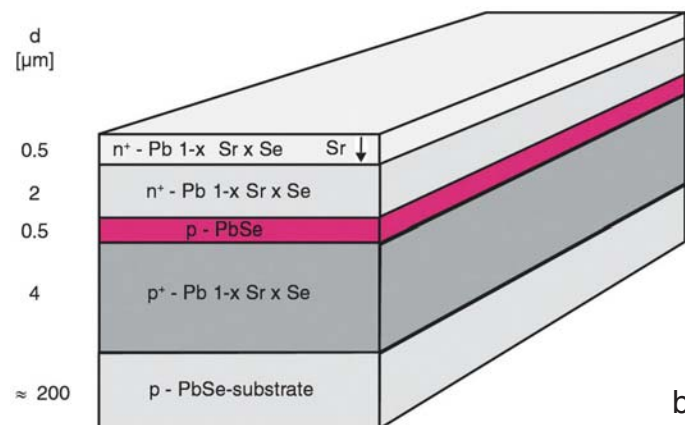


Bild 3a: Herstellung von IV-VI-Laserdioden in der Molekularstrahlepitaxie. Im unteren Reaktorbereich befinden sich die im Text erwähnten Verdampfungsquellen.

Bild 3b: Schichtaufbau eines Standardlasers [5]



Bild 4a: Fotolithografie der IV-VI-Laserdioden



Bild 4b: Endmontage der Laserdioden

Endmontage (rechts). Hier werden die einzelnen Laserchips auf einer Wärmesenke im Gehäuse aufgebaut und einem ersten elektrischen Funktionstest unterzogen.

Fertig montierte Laserdioden sind in **Bild 5** gezeigt. Sowohl die Homostruktur-Laser mit Emissionswellenzahlen im Bereich von $400\text{--}2380\text{ cm}^{-1}$ als auch die DH-Laser, die im Bereich zwischen 925 cm^{-1} und 3300 cm^{-1} emittieren, werden in dieses Gehäuse montiert.

4 Eigenschaften von MIR-Laserdioden

Damit sind qualitativ hochwertige Laserdioden als Strahlungsquellen für die hochauflösende Absorptionsspektroskopie kommerziell verfügbar. Jede spektrale Position zwischen 3300 und 400 cm^{-1} kann produziert und mit typischen Strahlungsleistungen von $200\text{--}400\text{ }\mu\text{W}$ und einer garantierten Minimalleistung von $100\text{ }\mu\text{W}$ bzw. $50\text{ }\mu\text{W}$ zwischen 660 und 400 cm^{-1} hergestellt werden.

Die notwendige Betriebstemperatur von zumindest $80\text{--}100\text{ K}$ erschwert sicher bis heute die breitere Anwendung dieser Laserdioden, aber auch im Bereich der Kühltechnik ergaben sich in den letzten Jahren neue Möglichkeiten. Tatsächlich ist es für die breite spektrale Durchstimmung von Vorteil, wenn man die Laserdiode über einen großen Temperaturbereich abstimmen und so spektrale Positionen von verschiedenen Molekülen treffen kann.

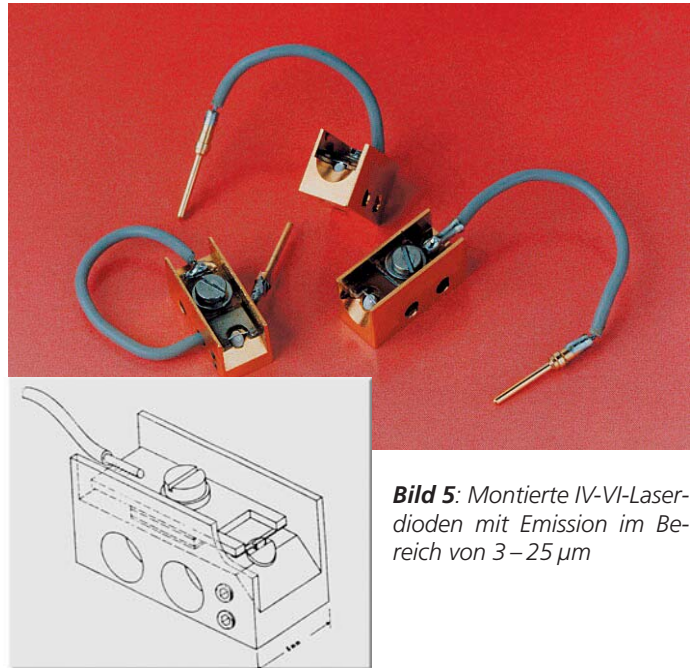


Bild 5: Montierte IV-VI-Laserdioden mit Emission im Bereich von $3\text{--}25\text{ }\mu\text{m}$

5 Charakterisierung

Die reine Produktionszeit vom gesägten Substrat bis zum fertig montierten Laser beträgt $2\text{--}3$ Tage. Die weitere Arbeit liegt im wesentlichen in der Selektion. Gelegentlich müssen mehrere Dutzend Laserdioden getestet werden, um die für die Applikation passende zu finden. Dies ist nur mit einer teilautomatisierten Datenaufnahme und -auswertung zu realisieren. Die spektralen Eigenschaften jeder Laserdiode werden in Modenkarten zusammengefasst [6] und dokumentiert (**Bild 6**). Dabei bilden die Modenaktivität und die Strahlungsleistung die Grundlage zur Beurteilung der Laserdiode.

Im Detail erkennt man die Emissionswellenzahlen für den Laserstrom und eine fest eingestellte Temperatur. Dabei verschiebt sich die Emissionswellenzahl bei Änderung des Laserstroms. Dieser Effekt bildet die Grundlage für die sehr feine Durchstimmung der Laseremission, die es gestattet, einzelne Absorptionslinien aufzulösen und zugleich mehrere benachbarte Linien zu sehen. Die Tabellen am rechten Rand des Diagramms zeigen die Strahlungsleistung der Emission. Die Ge-

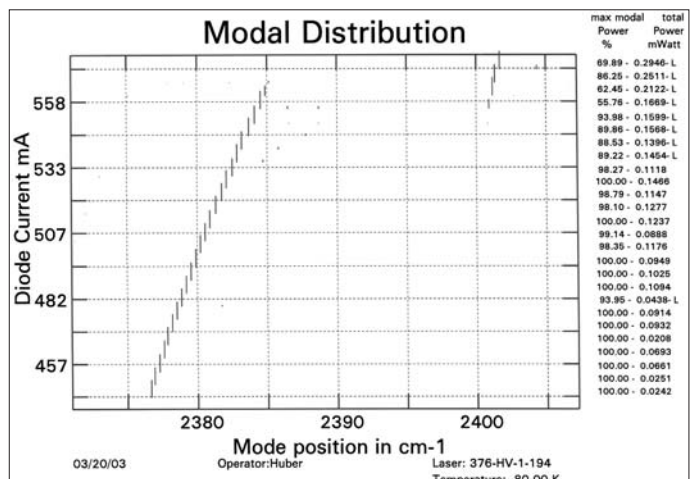


Bild 6: Modenkarte einer einmodigen Laserdiode im Bereich von 2380 cm^{-1} (Laserstrom gegen Emissionswellenzahl bei konstanter Temperatur)

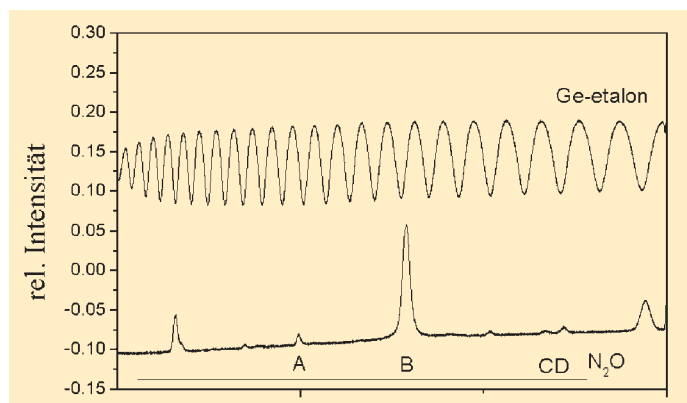


Bild 7: Etalontransmission und N_2O -Spektrenausschnitt im Bereich um $2206,6 \text{ cm}^{-1}$ (Positionen [cm^{-1}]: A- 2206,450; B- 2206,659; C- 2206,869; D- 2206,893), aufgenommen mit einer Bleichalkogenid-Laserdiode. Parameter: $I_{\text{cw}} = 188,8 \text{ mA}$, $T = 124,1 \text{ K}$, $f_{\text{MOD}} = 1000 \text{ Hz}$, Rechteck, $I_{\text{MOD}} = 200 \text{ mA}$

samtintensität ist in der rechten Spalte und das Maß für den relativen Anteil der Hauptmode in der linken Spalte eingetragen.

Für die vielen spektroskopischen Anwendungen wurde die Selektion um die Vermessung einzelner Spektrallinien ergänzt. Dazu wird ein Referenzgas in einer Glaszelle im Strahlengang platziert. **Bild 7** zeigt ein Beispiel, bei dem N_2O als Referenz benutzt wurde. Unter Verwendung eines Etalons mit bekanntem Interferenzabstand lassen sich die relativen Positionen von Absorptionslinien messen und die daraus entstehenden spektralen Muster mit Literaturwerten vergleichen. Es ergibt sich eine hochgenaue Bestimmung der spektralen Position der Emissionen der Laserdiode.

Die Messergebnisse können in Echtzeit mit hoher Zeitaufösung erfasst werden. Ein Beispiel sind die kürzlich veröffentlichten Ergebnisse zu Konzentrationsmessungen in elektrisch angeregten Plasmen mittels direkter Spektroskopie [7]. Dabei wurde ein transportables System für Absorptionsspektroskopie mit bis zu $10 \mu\text{s}$ Zeitaufösung vorgestellt. Es dient zur Analyse der chemischen Kinetik in Plasmaprozessen. Dafür sind oftmals insbesondere radikalische Bestandteile von besonderem Interesse, wie z.B. das neutrale Radikal CH_3 , da die besonders reaktiven Moleküle die Schlüsselpositionen in den Reaktionsketten einnehmen. Darüber hinaus lässt sich das Wechselspiel von stabilen und instabilen oftmals verwandten Molekülen studieren und so die Natur der ablaufenden Prozesse besser verstehen [1].

6 Schlussbemerkung

Der Einsatz von Bleichalkogenid-Laserdioden erstreckt sich heute primär auf den Forschungsbereich. Die Vielfalt der veröffentlichten Ergebnisse hat gezeigt, dass diese Diagnostik eben nicht auf wenige Anwendungsbeispiele eingeschränkt ist, sondern gerade im Detail der Absorptionsbanden ihr großes Potential zeigt und eine Vielzahl von Anwendungsfeldern fand und findet.

Danksagung:

Der Autor und die Mitarbeiter danken Dr. H. Böttner und Dr. A. Lambrecht vom Fraunhofer IPM Freiburg für die Unterstützung mit der IV-VI-Technologie.

Literaturhinweise:

- [1] L. Mechold, J. Röpcke, X. Duten and A. Rousseau, *Plasma Sources Science and Technology* **10**, 52-60 (2001).
- [2] J.B. McManus, M.S. Zahniser, D.D. Nelson, L.R. Williams and C.E. Kolb, *Spectrochimica Acta* **58**, 2505-2517 (2002).
- [3] M. Tacke, F. Wienhold, R. Grisar, H. Fischer and F.-J. Lübken, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers (Ed.), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2033-2065 (2000).
- [4] J. Nurnus, H. Beyer, A. Lambrecht and H. Böttner, *Mat. Res. Soc. Symp.* **626**, Materials Research Society, Z2.1.1, (2000).
- [5] B. Spanger, U. Schießl, A. Lambrecht, H. Böttner and M. Tacke, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2582-2583 (1988).
- [6] Eine nach Wellenzahlen sortierte Auswahl von SPEC-DILAS® MIR-Laserdioden aus Eigenproduktion der Laser Components GmbH kann im Internet eingesehen werden unter www.lasercomponents.de/products/index.html
- [7] J.B. McManus, D. Nelson, M. Zahniser, L. Mechold, M. Osiac, J. Röpcke and A. Rousseau, *Rev. Sci. Instrum.*, **74**, 2709-2713 (2003).

Ansprechpartner:

Laser Components GmbH
 Dr. Lars Mechold
 Produktionsleiter F&E MIR-Laserdioden
 Werner-von-Siemensstr. 15
 D-82140 Olching
 Tel. 08142/2864-45, Fax 08142-2864-11
 eMail: l.mechold@lasercomponents.com
 Internet: www.lasercomponents.com



LASER 2003. World of Photonics: Stand B1.459