

Diss. ETH No. 15733

Growth and Properties of Optoelectronic Structures Based on IV-VI Materials

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY (ETH) ZURICH

For the degree of
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by
Dmitry Zimin

Graduated Engineer in Microelectronics and Semiconductor Devices
Yaroslavl State University, Russia
Born April 22, 1977 in Yaroslavl, Russia
citizen of Russia

Accepted on the recommendation of
Prof. Dr. G. Kostorz, examiner
Prof. Dr. M. Tacke, co-examiner
PD Dr. H. Zogg, co-examiner

Zurich, 2004

Summary

The main purpose of this work was to make and characterize thin layers, low-dimensional structures and devices based on IV-VI materials. Narrow band gap IV-VI semiconductors, mainly binary PbSe, PbTe and their ternary alloys with Eu ($\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$, $0 \leq x \leq 1$) were epitaxially grown with molecular beam epitaxy on (111) oriented BaF_2 and (100) and (111) oriented Si substrates. Owing to their direct narrow band gaps in the range of 0.15÷0.32 eV, the main applications of lead chalcogenides are mid-infrared optoelectronic devices such as detectors and emitters.

Dislocation densities ρ_{disl} of heteroepitaxial IV-VI layers were determined by several methods. The densities vary within a broad range from $\rho_{\text{disl}} \approx 5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ for 11 μm thick PbTe homostructures grown on Si (111) to $\rho_{\text{disl}} \approx 10^9 \text{ cm}^{-2}$ for thin PbSe layers grown on Si (100). But as shown in this work, despite lattice and thermal mismatches with the above mentioned substrates, lead chalcogenide thin film homostructures as well as multistacks exhibit sufficient structural quality to be applied for devices.

Content of europium atoms in IV-VI alloys was determined by different methods. Advantages and disadvantages of these methods are discussed.

Several low-dimensional structures with different dimensionalities (zero-, one- and two-dimensional) were investigated.

Self-assembled PbSe quantum dots grown on PbTe (111) quasi-substrates, where the latter were grown on Si (111), show a width of the size distribution as low as 2%. This value is lower than any other reported size distribution width of self-assembled dots. The result is explained in this work by nonoverlapping diffusion radii for most of the dots and their nucleation occurring mainly at defects.

Under certain conditions, long parallel or perpendicular CaF_2 stripes of nanometer width and height were grown on Si (100). This system might be an attractive anisotropic template for epitaxial growth of IV-VI nanowires.

PbSe and PbTe quantum wells were embedded in ternary $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$ or $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ layers.

Bragg mirrors consisting of alternating IV-VI/BaF₂ quarter wavelength layers were grown. A few such layer pairs of a thickness corresponding to quarter wavelength suffice to get high reflectivities $R > 99\%$ owing to the very high refractive index contrast between these materials.

PbSe/Pb_{1-x}Eu_xSe and PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe optically pumped edge-emitting lasers show laser emission in the 3-5 μm range up to 250 K. Growth procedures, design and mirror manufacturing of these lasers are discussed.

Wavelength transformers consisting of a PbSe/Pb_{1-x}Eu_xSe active resonant cavity with integrated top and bottom Bragg mirrors were manufactured. They convert the incoming 0.9 μm pump radiation to a narrow mid-infrared emission peak, the wavelength of which is given by the design of the transformer. This is the first device of such type for mid-IR grown with IV-VI materials.

The resonant cavity infrared detectors with a bottom Pb_{1-x}Eu_xSe/BaF₂ Bragg mirror, a cavity with a thin active Pb_{1-y}Eu_ySe absorption layer and a Pb blocking contact which acts as a top mirror were made. The spectral response measurements show a very narrow resonance peak, which position and width are given by the design.

Zusammenfassung

Der wesentliche Zweck dieser Arbeit war es, dünne Schichten, niederdimensionale Strukturen und Bauelemente basierend auf IV-VI Materialien herzustellen und zu charakterisieren. Die auf IV-VI Materialien basierenden Schmalbandhalbleiter, überwiegend binäres PbSe, PbTe und ihre ternären Legierungen mit Eu ($\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$, $0 \leq x \leq 1$) wurden epitaktisch mittels Molekularstrahl Epitaxie auf (111)-orientierte BaF_2 , (100)- und (111)-orientierte Siliziumsubstrate abgeschieden. Aufgrund ihrer direkten Bandlücke im Bereich von $0.15 \div 0.32$ eV liegt die Hauptanwendung dieser Bleichalkogenide bei optoelektronischen Bauelementen für das mittlere Infrarot, wie zum Beispiel Detektoren und Emitter.

Die Versetzungsdichten ρ_{disl} der heteroepitaktischen IV-VI Schichten wurden mit unterschiedlichen Meßmethoden bestimmt. Die erhaltenen Versetzungsdichten variierten in einem weiten Bereich von $\rho_{\text{disl}} \approx 5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ für 11 μm dicke auf Si (111) abgeschiedene PbTe Homostrukturen bis zu $\rho_{\text{disl}} \approx 10^9 \text{ cm}^{-2}$ für dünne auf Si (100) abgeschiedene PbSe Schichten. Aber wie in dieser Arbeit gezeigt wird, können trotz der Gitter- und thermischen Fehlpassung auf den oben erwähnten Substraten, sowohl Homo-, als auch Mehrschichtsysteme in ausreichender Qualität für Bauelemente hergestellt werden.

Der Europiumanteil in den IV-VI Legierungen wurde mit verschiedenen Methoden bestimmt und deren Vor- und Nachteile diskutiert.

Verschiedene niederdimensional Strukturen mit unterschiedlichen räumlichen Ausdehnungen (Null-, Ein- und Zweidimensional) wurden untersucht.

Selbstorganisierte PbSe Quantenpunkte zeigen eine sehr schmale Höhenverteilung von etwa 2%. Diese Quantenpunkte wurden auf PbTe (111) Quasisubstrate abgeschieden, wobei letztere wiederum auf Si (111) hergestellt wurden. Dies ist der bisher kleinste berichtete Wert einer Größenverteilung von selbstorganisierten Quantenpunkten. In der vorliegenden Arbeit wird dieses Ergebnis anhand von nicht überlappenden Diffusionsradien, welches für die meisten Quantenpunkte zutrifft und überwiegender Nukleation an Defekten erklärt.

Unter bestimmten Bedingungen können auf Si (100) lange parallele oder senkrechte Streifen aus CaF_2 , deren Abmessung sowohl in der Breite als auch in der Höhe im Nanometerbereich liegen, abgeschieden werden. Diese Anordnung könnte als viel versprechendes System für die Herstellung von IV-VI Quantendrähten dienen.

PbSe and PbTe Quantentöpfe wurden in ternäre $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$ bzw. $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ Schichten eingebettet.

Braggspiegel bestehend aus alternierenden Viertel Wellenlängen IV-VI/ BaF_2 Schichten wurden mittels Molekularstrahl Epitaxie hergestellt. Nur wenige solcher Schichtpaare mit einer Dicke, die einem Viertel der Wellenlänge entspricht, reichen dank des hohen Brechungsindex-Kontrastes zwischen diesen Materialien aus, um Reflektivitäten $R > 99\%$ zu erhalten.

$\text{PbSe}/\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$ und $\text{PbTe}/\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ optisch gepumpte Kantenemitter zeigen Laseremission im $3\div 5 \mu\text{m}$ Bereich bis 250 K. Die Herstellung, Aufbau und Spiegelherstellung dieser Laser werden eingehend beschrieben.

Weiterhin wurden Wellenlängenwandler bestehend aus einer $\text{PbSe}/\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$ aktiven resonanten Kavität, welche in einem oberen und unteren Braggspiegel integriert ist, hergestellt. Diese konvertieren das einfallende $0.9 \mu\text{m}$ Pumplicht zu einer schmalen im mittleren infrarot liegenden Emissionslinie, deren Wellenlänge durch den Aufbau des Wandlers gegeben ist. Dies ist der erste Wellenlängenwandler aus IV-VI Materialien für den Bereich des mittleren Infrarots.

Des weiteren werden die Herstellung und Eigenschaften eines resonanten Kavität Infrarot Detektors bestehend aus einem unteren $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}/\text{BaF}_2$ Braggspiegel, einer Kavität aus einer dünnen aktiven $\text{Pb}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Se}$ Absorptionsschicht und mit einem Blei Sperrkontakt, welcher als oberer Spiegel benutzt wird, beschrieben. Spektrale Absorptionsmessungen zeigen eine sehr schmalbandige Absorptionslinie, deren Position und Breite durch das Design gegeben sind.