



## Doctoral Thesis

# **Band-gap engineering in semiconductors by isovalent substitutions alloys, superlattices, and $\delta$ -Layers**

**Author(s):**

Mäder, Kurt Alex

**Publication Date:**

1992

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000653847> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 9825

**Band-Gap Engineering  
in Semiconductors  
by Isovalent Substitutions:  
Alloys, Superlattices, and  $\delta$ -Layers**

Abhandlung zur Erlangung des Titels  
Doktor der Naturwissenschaften  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

vorgelegt von

**Kurt Alex Mäder**

Dipl. Phys. ETH

geboren am 10. Januar 1962

von Kirchberg SG

Angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. P. Wachter, Zürich, Referent  
Prof. Dr. A. Baldereschi, Lausanne, Korreferent  
Prof. Dr. F. Bassani, Pisa, Korreferent  
PD Dr. H. von Känel, Zürich, Korreferent

1992

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Methoden untersucht, mit welchen die optischen Eigenschaften von Halbleitern verbessert werden können. Insbesondere bei Silizium wäre die Optimierung des optischen Absorptionsvermögens wünschenswert, da im Zeitalter der Kommunikationstechnologie Halbleiter mit sehr guten elektro-optischen Eigenschaften benötigt werden. Bekanntlich sind für elektro-optische Anwendungen Halbleiter mit direkter Energielücke wie Galliumarsenid und Indiumphosphid dem Silizium weit überlegen, welches eine indirekte Energielücke hat. Wie können wir die elektronische Bandstruktur von Silizium "massschneiden," damit ähnlich günstige Eigenschaften wie in den genannten Materialien resultieren? Verschiedene Ansätze zum sogenannten "band engineering" oder "band tailoring" werden in dieser Arbeit behandelt.

Dank der enormen Fortschritte in den Kristallwachstumsmethoden verfügen wir heute über verschiedene Möglichkeiten, die uns einem virtuellen "band tailoring" näher bringen. In der vorliegenden theoretischen Studie beschäftigen wir uns insbesondere mit Legierungen (am Beispiel der Germanium-Zinn Legierung), mit Übergittern von Silizium und Germanium, und schliesslich mit ultradünnen isovalenten Zwischenschichten in Halbleitern.

Im ersten Fall zeigen wir mit *ab-initio* Methoden, dass sich die elektronische Bandstruktur einer binären Halbleiterlegierung im wesentlichen durch lineare Überlagerung der Bandstrukturen seiner Komponenten beschreiben lässt. Die verschwindende Energielücke des reinen  $\alpha$ -Zinns sorgt in der Germanium-Zinn Legierung zu einer direkten Energielücke oberhalb eines Zinn-Anteils von 25%. Erhöhen wir den Zinn-Anteil noch mehr, verringert sich die Energielücke, bis sie schliesslich bei einem Gehalt von 75% null wird! Legieren ist demnach ein ausserordentlich wirksames Mittel für "band engineering."

Am Beispiel der Silizium-Germanium Übergitter zeigen wir, dass die Bandstruktur des neuen, synthetischen Materials in erster Näherung gut durch die einfache Methode der "Brillouin-zonen-Faltung" gegeben ist. Anhand hoch präziser, quantenmechanischer *ab-initio* Rechnungen (Dichtefunktionaltheorie) diskutieren wir den Einfluss der künstlichen Periodizität des Übergitters, sowie der elastischen Verspannung—hervorgerufen durch die beträchtliche Gitter-Fehlanpassung—auf die elektronischen Eigenschaften. Wir finden, dass es im Prinzip möglich ist, einen synthetischen direkten Halbleiter aus den beiden indirekten Materialien Silizium und Germanium herzustellen, dass aber gleichzeitig die strukturellen Bedingungen experimentell nur schwierig zu erreichen sind. Gleichzeitig ist die optische Absorption durch die gefalteten quasi-direkten Übergänge nur schwach.

Anschliessend beschäftigen wir uns mit den im Laboratorium für Festkörperphysik entdeckten Ordnungsphänomenen an Silizium/Germanium Grenzflächen. Sie sind nur schon deshalb von Bedeutung, weil sie die Bildung von perfekten Grenzflächen behindern; zusätzlich stellen sie grundlegende Fragen zur Stabilität und zum Phasendiagramm epitaktischer Systeme. Anhand eines einfachen Modells zeigen wir, dass unter gewissen Bedingungen eine *umgeordnete Zone* an einer Silizium/Germanium Grenzfläche stabiler sein kann als die abrupte. Die sehr kleine Energieskala verunmöglicht es allerdings, die experimentell gefundenen Übergangstemperaturen zu erklären. Schliesslich untersuchen wir den Einfluss der Ordnungsphänomene auf die elektronischen Eigenschaften. Die neu geordnete Grenzfläche in einem Übergitter hat auf die Bildung einer quasi-direkten Energielücke keinen Einfluss.

Als weitere Möglichkeit der Verbesserung optischer Eigenschaften schlagen wir vor, isovalente Zwischenschichten in einen Halbleiter einzufügen. Trotz des relativ schwachen und kurzreichweitigen "Störpotentials" einer isovalenten Verunreinigung gewährleistet die zweidimensionale Ausdehnung der Schicht die Bindung von Ladungsträgern. Ein eingesperrter Ladungsträger zeigt ein zweidimensionales Verhalten, und bindet via Coulombwechselwirkung einen Ladungsträger anderen Vorzeichens. Wir erwarten, dass eingesperrte Elektron-Loch Paare (zweidimensionale Exzitonen) die optische Absorption dramatisch erhöhen. Dies gilt für alle Arten von Halbleitern, und ist deshalb auch für direkte Materialien interessant. Ein mikroskopisches empirisches Modell erlaubt uns die Berechnung von Bindungsenergien und Wellenfunktionen der eingesperrten Löcher, bzw. Elektronen. Wir untersuchen isovalente " $\delta$ -Dotierung" in den Materialien Aluminiumarsenid, Indiumphosphid, und Silizium. Unseres Wissens handelt es sich bei dieser Arbeit um die erste mikroskopische und in sich konsistente Beschreibung der isovalenten  $\delta$ -Dotierung.

## Abstract

The principal goal of this theoretical work is the identification of suitable methods for the optimization of the optical properties of indirect gap materials such as Silicon. Can we tailor the electronic band structure of semiconductors in a way so as to enhance optical absorption? We consider three different approaches of "band engineering": alloying, superlattice formation, and intralayer deposition.

For  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys we show that the electronic band gaps are essentially determined by linear interpolation between those of the constituents. We find that an alloy with a Sn content of more than 25% has a direct energy gap, which decreases to zero at a concentration of 75%. It is argued that the alloy is thermodynamically unstable against phase separation for all compositions. Having found that alloying can be a powerful tool for band-gap engineering, we may ask if the creation of chemical order in a "virtual" alloy might give us even more flexibility in tailoring the bands. We consider  $\text{Si}_n\text{Ge}_m$  (001) superlattices, and elucidate the delicate interplay of "Brillouin zone folding" and strain effects. A review of experimental and theoretical results is given, and the conditions for the existence of a *quasi*-direct lowest energy gap are discussed. Ideally, the substrate lattice constant should be greater than that of the superlattice, and the period ( $n + m$ ) should be between 8 and 12. Limitations to the growth of atomically sharp interfaces in Si/Ge superlattices are imposed by the intriguing atomic ordering present both in Si/Ge alloys and in superlattices. We present model results indicating the possibility of interface-confined order at zero temperature.

In superlattices, it is known that the optical absorption associated with the quasi-direct transitions is weak. The superlattice ordering potential is not strong enough to mix the folded wave functions sufficiently with the non-folded ones, which is necessary to outwit the wave-vector selection rule of light absorption. What if we break the translational symmetry, which is responsible for this selection rule, in one direction completely? This leads us to isovalent " $\delta$ -doping." The electronic properties of ultrathin isovalent intralayers in semiconductors are studied by considering them as a two-dimensional array of short-range isoelectronic impurities. We show with empirical microscopic models that the intralayer always introduces a bound state. Binding energies, wave functions, and two-dimensional energy dispersion relations are calculated for  $\delta$ -layers in AlAs, InP, and Si. In contrast to the superlattice ordering potential, which mixes wave functions at discrete points in the Brillouin zone, the spatial confinement of carriers in a  $\delta$ -layer leads to continuous mixing. The interband absorption is shown to be enhanced, indeed, even when excitonic effects are neglected. For Ge intralayers in Si we give a quantitative estimate of the absorption coefficient.