

doi:10.15199/48.2017.08.03

Struktura pasmowa i wzmocnienie optyczne studni kwantowych GeSn/Ge

Streszczenie. W niniejszej pracy zaprezentowano wyniki obliczeń struktury pasmowej i widm wzmocnienia optycznego dla studni kwantowych Ge/Ge_{1-x}Sn_x/Ge. Dokonano optymalizacji składu x i grubości studni d do zastosowań w laserach półprzewodnikowych, w wyniku której uzyskano propozycje korzystnych wartości parametrów studni kwantowej: $0,15 < x < 0,17$, $d \approx 12$ nm.

Abstract. In this work band structure and optical gain was calculated for Ge/Ge_{1-x}Sn_x/Ge quantum wells. Optimization of x composition and the thickness of the well d were made for use in semiconductor lasers. As a result of optimization achieved the optimum parameter values of quantum wells: $0,15 < x < 0,17$, $d \sim 12$ nm. (**Optical gain and band structure for GeSn/Ge quantum wells**).

Słowa kluczowe: wzmocnienie optyczne, studnia kwantowa, struktura pasmowa, GeSn, model $k \cdot p$

Keywords: optical gain, quantum well, band structure, GeSn, kp model

Wprowadzenie

Celem naukowym pracy jest zbadanie struktury pasmowej oraz wzmocnienia optycznego w studniach kwantowych zawierających związki GeSn. Zbadano od strony teoretycznej jak wprowadzenie atomów Sn do Ge wpływa na ich strukturę pasmową oraz właściwości optyczne, a także jak poprzez inżynierię naprężeń można „stroić” przerwę energetyczną związku GeSn od skośnej do prostej. Dzięki inżynierii składu oraz naprężeń w systemie materiałowym IV-Sn jest możliwe uzyskanie studni kwantowych z prostą przerwą energetyczną, wystarczająco głębokim potencjałem wiążącym dla elektronów (dziur), oraz wzmocnieniem optycznym odpowiednim do zastosowań laserowych.

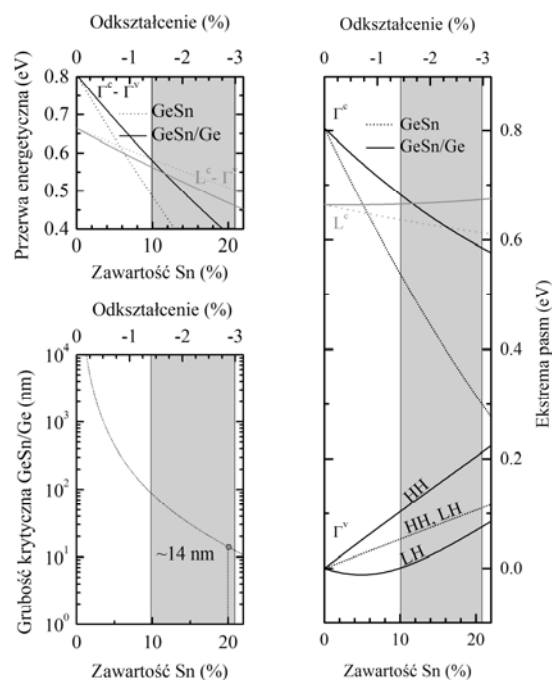
Podstawą do obliczenia wzmocnienia optycznego jest elektronowa struktura pasmowa rozważanego obszaru aktywnego przyrządu. W przypadku półprzewodników grupy IV, zadanie uzyskania dodanych wartości wzmocnienia optycznego jest wyjątkowo trudne ze względu na skośną przerwę energetyczną. Silnym argumentem aby jednak szukać sposobu na wydajną generację światła za pomocą tych materiałów jest fakt, że można dokonać ich integracji z krzemem, który jest szeroko stosowany w elektronice. Okazuje się, że potencjalnie dobrym materiałem do generacji światła jest stop germanu (Ge) z α -cyną (Sn).

German jest półprzewodnikiem o skośnej przerwie energetycznej a szara cyna jest półmetalem, jednak utworzenie ich stopu Ge_{1-x}Sn_x umożliwia uzyskanie półprzewodnika z prostą przerwą energetyczną przy zawartości Sn około 6% [1, 2], gdzie efekt prostowania się przerwy energetycznej jest dodatkowo modyfikowany przez występujące w nim naprężenia. Z tego powodu, jeśli podłożem dla stopu Ge_{1-x}Sn_x jest Ge to prostą przerwę energetyczną uzyskuje się przy około 11% α -cyny [3, 4]. Oprócz eksperymentów oraz obliczeń wykazujących prostowanie się przerwy energetycznej w stopach Ge_{1-x}Sn_x, w ostatnich latach pojawiły się również doniesienia o udanych próbach wykonania emitujących światło strukturach, bazujących na wspomnianym materiale. Pokazano elektroluminescencję z heterozłączy LED na podłożach z Si w temperaturze 300K [5], laserowanie ze studni kwantowej w mikro dysku, w którym wygenerowano mody optyczne galerii szepcót [6], oraz laserowanie z rezonatora wykonanego ze stopu GeSn, znajdującego się w temperaturze $T \leq 90$ K [7].

Projektowanie studni kwantowych

Jako propozycję aktywnego rejonu przyrządu przyjęto studnię kwantową. Obliczenie wzmocnienia optycznego dla

studni kwantowych wykonano w oparciu o elektronowe struktury pasmowe dla studni kwantowych uzyskane na bazie metody $8 k \cdot p$ [8] z odkształceniami. Do uzyskania struktur pasmowych potrzebny jest odpowiedni zestaw parametrów opisujących materiał [9, 10, 11], w ramach których można dalej zmieniając skład oraz szerokość studni kwantowej podjąć się optymalizacji warstwy studni kwantowej mającej na celu maksymalizację wzmocnienia optycznego.



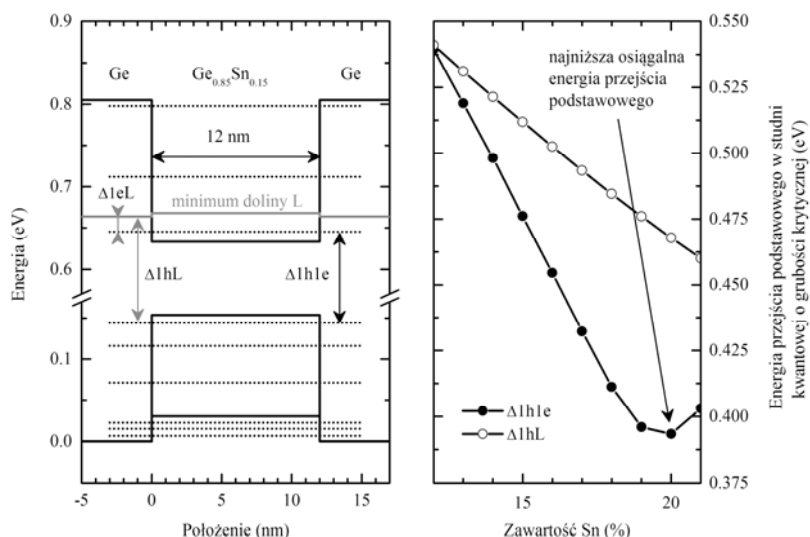
Rys.1. Zależności przerw energetycznych, ekstremów pasm oraz grubości krytycznej dla stopu Ge_{1-x}Sn_x w funkcji składu x (linia ciągła – stop odkształcony do germanu, linia kropkowana – stop nieodkształcony)

Przy projektowaniu przyjęto dwa podstawowe założenia, które powinna spełniać warstwa studni kwantowej. Po pierwsze materiał warstwy studni powinien mieć skład, w którym materiał wykazuje prostą przerwę energetyczną co jest korzystne ze względu na ilość par elektron – dziura, które mogą rekombinować promieniście. Drugim przyjętym warunkiem jest nieprzekraczanie grubości krytycznej warstwy, aby projekt był technicznie wykonalny.

Do sprawdzenia, czy w warstwie $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ wykonanej epitaksjalnie na kryształach Ge występują wiążące warunki zarówno dla elektronów jak i dziur, posłużono się wykresem zwierającym energie ekstremów pasm w funkcji składu zamieszczonym na rysunku 1 dla $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ odkształconego do germanu. Wynika z niego, że w punkcie Γ pierwszej strefy Brillouina zawsze są wiązane elektrony i ciężkie dziury, lekkie dziury są wiązane dopiero powyżej pewnej zawartości cyny, a w dolinie L, dla elektronów zawsze występuje bariera potencjału.

Przed rozpoczęciem optymalizacji parametrów studni określono zakres składów i szerokości studni, dla których warto przeprowadzać obliczenia wzmocnienia. Przyjęto, że odkształcenia sieci warstwy studni, w kierunku

prostopadłym do kierunku wzrostu, nie powinny przekraczać około 3%. Stąd pojawia się górne ograniczenie składu w okolicach $x = 0,20$, dla którego z rysunku 1 można odczytać grubość krytyczną około 14 nm. Kolejnym argumentem za tym, by przyjąć 20% Sn za górną granicę składu, jest fakt, że energia przejścia podstawowego $\Delta 1h1e$ w studni kwantowej, o grubości krytycznej odpowiedniej dla każdego stopu, osiąga minimum dla wartości $x = 0,20$ co widać na prawym panelu rysunku 2. Ostatecznie przyjęto do analizy zestaw grubości studni 8-14 nm oraz zestaw składów 10-20% jako fizycznie sensowne i technologicznie bezpieczne.

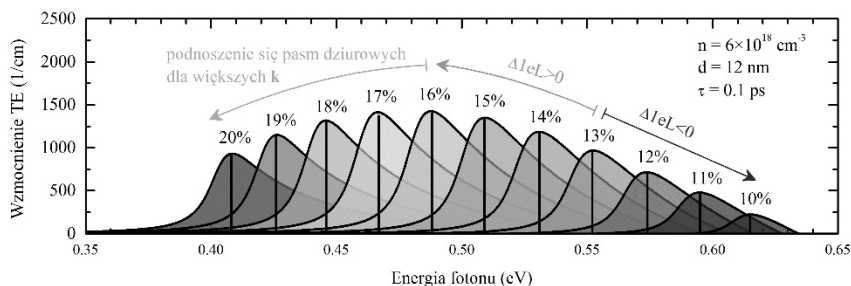


Rys.2. Studnia kwantowa $\text{Ge}/\text{Ge}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}/\text{Ge}$ o grubości 12 nm z zaznaczonymi energiami stanów związanych oraz energie $\Delta 1h1e$ i $\Delta 1hL$ w studniach o różnych składach i grubościach krytycznych

Wpływ zawartości cyny w studni

Na rysunku 4 przedstawiono struktury pasmowe obliczone dla studni kwantowych $\text{Ge}/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ o różnych zawartościach cyny i grubości 12 nm. Widać, że przy zawartości Sn w warstwie $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ wynoszącej około 13% zmienia się znak zdefiniowanej na rysunku 2 wielkości

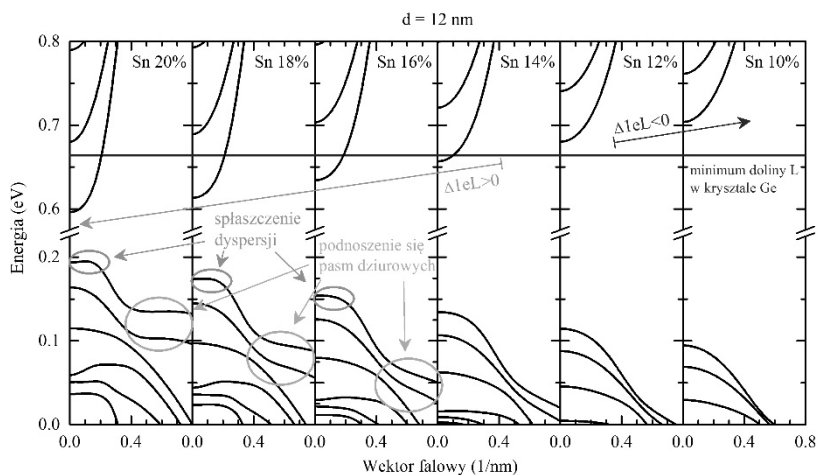
$\Delta 1eL$. Ta zmiana, w przybliżeniu liniowa w funkcji składu, towarzyszy podobnej zmianie w wartościach maksymalnego wzmocnienia optycznego widocznej na rysunku 3. Ze względu na to zjawisko, promowane są większe zawartości Sn.



Rys.3. Zestawienie widm wzmocnienia optycznego dla studni kwantowych $\text{Ge}/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ o grubości 12 nm

Następny efekt zwiększania zawartości Sn w studni kwantowej pojawia się przy składach $x > 0,15$. Oddziaływania między podpasмами przewodnictwa i podpasмами walencyjnymi powodują silne spłaszczenie wierzchołka najwyższego podpasma walencyjnego, a w skrajnym przypadku utworzenie lokalnego płytkiego minimum, które opisano na rysunku 4. W efekcie,

najsilniejszy pik wzmocnienia optycznego zmienia nieco swój kształt. Jest to spowodowane zwiększeniem gęstości stanów przy energii przejścia podstawowego i zmniejszeniem się jej przy energiach nieco większych. To zmniejszenie spowodowane jest powstaniem stromego rejonu w strukturze elektronowej.



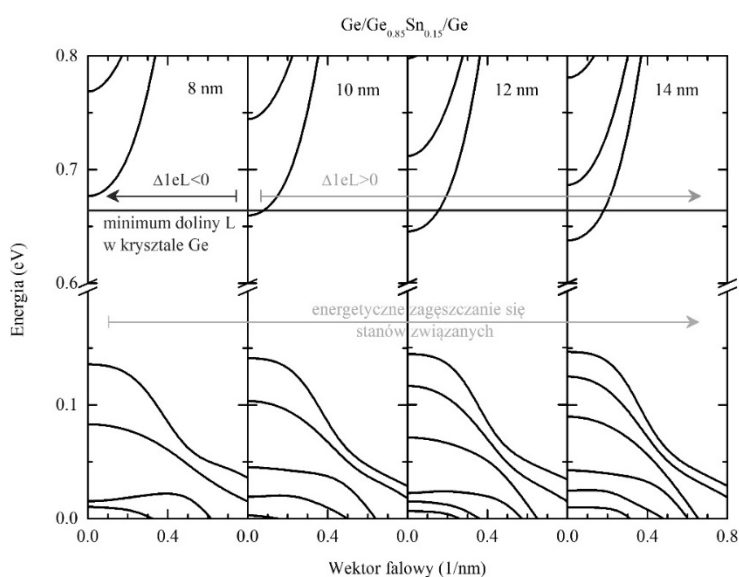
Rys.4. Porównanie elektronowych struktur pasmowych studni kwantowych Ge/Ge_{1-x}Sn_x/Ge o grubości 12 nm

Z drugiej strony zwiększanie zawartości Sn w warstwie studni kwantowej powoduje również niekorzystne, z punktu widzenia wzmocnienia optycznego, zjawisko. Jest nim podnoszenie się podpasm walencyjnych dla większych wektorów falowych. Z tego powodu podnosi się również quasi-poziom Fermiego dla podpasm dziurowych, zmniejszając tym samym wartości widma wzmocnienia. To zjawisko zaczyna dominować warunkach dalekich od zmiany znaku $\Delta 1eL$.

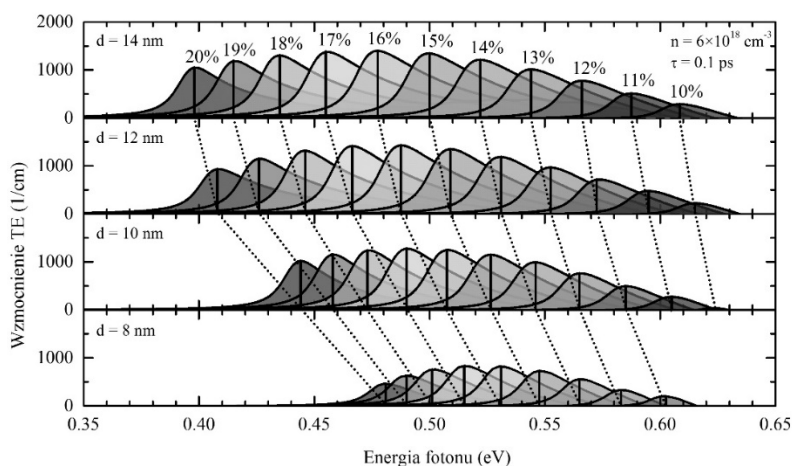
Wpływ szerokości studni kwantowych

Na rysunku 5 przedstawiono struktury elektronowe studni kwantowych Ge/Ge_{0.85}Sn_{0.15}/Ge o różnych szerokościach. Ponieważ, istotne minimum doliny L jest określone tylko przez barierę to szerokość studni poza wpływaniem na wartość podstawowego przejścia optycznego określa również w prosty sposób, czy struktura znajduje się w reżimie prostej przerwy energetycznej. W przypadku gdy $x = 0,15$, różnica energii $\Delta 1eL$ zmienia znak przy grubości studni wynoszącej około 10 nm. Oznacza to, że w rozważanym systemie materiałowym, szersze studnie kwantowe poza tym, że będą emitować fotony o niższej energii, to dodatkowo powinny charakteryzować się wzmocnieniem optycznym o większych wartościach.

Również w tym przypadku występuje konkurencyjne zjawisko. Zaczyna być ono widoczne dopiero w przypadku szerszych studni kwantowych i jest nim wzajemne zbliżanie się energii stanów związanych powodujące zbliżenie quasi-poziomów Fermiego do krawędzi odpowiednich grup podpasem. W efekcie oznacza to pomniejszenie ilości dostępnych, dla przejść promienistych, par elektron-dziura w obrębie najniższego podpasma przewodnictwa i najwyższego podpasma walencyjnego. Stąd, w widmach wzmocnienia optycznego widocznych na rysunku 6 można zauważyć, że o ile dla trzech najmniejszych szerokości, wszystkie widma zyskują coraz to większe wartości przy poszerzaniu studni kwantowej, to dla szerokości $d = 14$ nm występuje pewnego rodzaju wysycenie, które zostało zidentyfikowane jako wpływ opisanego wyżej efektu. Należy jednak podkreślić, że dla skrajnych składów wartości wzmocnienia nadal ulegają zwiększeniu. W przypadku małych składów, powodem może być ciągła dominacja wpływu prostowania się przerwy. W przypadku dużych składów, powodem ciągłego wzrostu wzmocnienia może być spłaszczenie się podpasem (wąska przerwa energetyczna).



Rys.5. Zestawienie elektronowych struktur pasmowych studni kwantowych Ge/Ge_{0.85}Sn_{0.15}/Ge o grubościach poddanych analizie, wraz z zaznaczonym minimum doliny L w kryształ Ge



Rys.6. Porównanie widm wzmocnienia ze względu na szerokość studni kwantowej

Warto zauważyć, że w przeciwieństwie do sytuacji, w której zmieniany jest skład studni, zmiana jej szerokości nie wywołuje tak silnego spłaszczenia się ekstremów skrajnych podpasem ani zaginania podpasem walencyjnych do góry. Tutaj, głównie występuje energetyczne zagęszczenie się stanów związanych. Stąd, nie są tak mocno widoczne zmiany kształtu widma wzmocnienia optycznego wraz ze zmianą szerokości studni kwantowej. Podobnie jest ponownie występowanie konkurencyjnych zjawisk zwiększających i zmniejszających wzmocnienie optyczne. Co ważne, wynika z tego, że modyfikacja energii przejścia podstawowego za pomocą składu nie jest w pełni równoważna takiej samej modyfikacji przeprowadzonej za pomocą szerokości studni kwantowej.

Zwracając uwagę na maksymalne wartości wzmocnienia dla różnych zawartości Sn w warstwie studni kwantowej przedstawionych na rysunku 6, można zauważyć, że szerokość studni kwantowej praktycznie nie ma wpływu na najkorzystniejszy do świecenia skład stopu $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ – dla gęstości nośników $n = 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, w każdym przypadku, najkorzystniej wypada zawartość cyny $x = 0,16$. Stąd można wnioskować, że jest to skład, od którego warto zaczynać opracowywanie technologii produkcji rzeczywistego przyrządu.

Podsumowanie

W pracy znaleziono optymalne parametry dla laserowania ze studni kwantowej GeSn/Ge . Najkorzystniejszym przedziałem składu dla wszystkich rozważanych szerokości studni kwantowych jest $0,15 < x < 0,17$. Ponadto, dla większych szerokości studni kwantowych następuje zjawisko wysycenia i osłabienia wzmocnienia optycznego w zakresie składów, dla których widma przyjmują największe wartości, oraz występuje spowolnienie wzrostu wzmocnienia dla skrajnych rozważanych składów. Z tego powodu preferowaną szerokością rozważanych studni kwantowych jest 12 nm. Opisany zakres optymalnych parametrów pozwala na uzyskanie najkorzystniejszej emisji światła w zakresie energii od około 0,45 eV do około 0,5 eV.

Autorzy: mgr inż. Herbert Mączko, dr inż. Marta Gładysiewicz, dr hab. Robert Kudrawiec, Politechnika Wroclawska, Wydział Podstawowych Problemów Techniki, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, E-mail: marta.gladysiewicz@pwr.edu.pl; robert.kudrawiec@pwr.edu.pl.

LITERATURA

- [1] Żelazna K., Polak M.P., Scharoch P., Serafińczuk J., Gładysiewicz M., Misiewicz J., Dekoster J., Kudrawiec R., Electronic band structure of compressively strained $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ with $x < 0.11$ studied by contactless electroreflectance, *Appl. Phys. Lett.* (2015), 106, 142102
- [2] Gupta S., Magyari-Köpe B., Nishi Y., Saraswat K.C., Achieving direct band gap in germanium through integration of Sn alloying and external strain, *J. Appl. Phys.* (2013), 113, 073707
- [3] Pérez Ladrón de Guevara H., Rodríguez A.G., Navarro-Contreras H., Vidal M.A., Determination of the optical energy gap of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys with $0 < x < 0.14$, *Appl. Phys. Lett.* (2004), 84, 22
- [4] Ghermiri S.A., Du W., Margetis J., Mosleh A., Cousar L., Conley B.R., Domulevich L., Nazzal A., Sun G., Soref R.A., Tolle J., Li B., Naseem H.A., Yu S.-Q., Direct-bandgap GeSn grown on silicon with 2230 nm photoluminescence, *Appl. Phys. Lett.* (2014), 105, 151109
- [5] Oehme M., Kostecky K., Arguirov T., Mussler G., Ye K., Gollhofer M., Schmid M., Kaschel M., Körner R.A., Kittler M., Buca D., Kasper E., Schulze J., GeSn Heterojunction LEDs on Si Substrates, *IEEE Photon. Technol. Lett.* (2014), 26, 2
- [6] Chen R., Gupta S., Huang Y.-C., Huo Y., Rudy C.W., Sanchez E., Kim Y., Kamins T.I., Saraswat K.C., Harris J.S., Demonstration of a Ge/GeSn/Ge Quantum-Well Microdisk Resonator in Silicon: Enabling High-Quality Ge(Sn) Materials for Micro- and Nanophotonics, *Nano Lett.* (2014), 14, 37-43
- [7] Wirths S., Geiger R., von den Driesch N., Mussler G., Stoica T., Mantl S., Ikonik Z., Luysberg M., Chiussi S., Hartmann J.M., Sigg H., Faist J., Buca D., Grützmacher D., Lasing in direct-bandgap GeSn alloy grown on Si, *Nature Photon.* (2015), 9, 88-92
- [8] Gładysiewicz M., Kudrawiec R., Miloszewski J.M., Weetman P., Misiewicz J., and Wartak M.S., Band structure and the material gain of GaInNAs/GaAs quantum wells modeled within 10-band and 8-band kp model, *J. Appl. Phys.* 113, 063514 (2013)
- [9] Maczko H.S., Kudrawiec R., Gładysiewicz M., Material gain engineering in GeSn/Ge quantum wells integrated with an Si platform, *Sci. Rep.* (2016), 6, 34082
- [10] Chang G.-E., Chang S.-W., Chuang S.L., Strain-Balanced $\text{Ge}_z\text{Sn}_{1-z}$ -SixGeySn $_{1-x-y}$ Multiple-Quantum-Well Lasers, *IEEE J. Quantum Electron.* (2010), 46, 12
- [11] Żelazna K., Polak M.P., Scharoch P., Serafińczuk J., Gładysiewicz M., Misiewicz J., Dekoster J., Kudrawiec R., Electronic band structure of compressively strained $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ with $x < 0.11$ studied by contactless electroreflectance. *Appl. Phys. Lett.* (2015), 106, 142102