

# 张应变 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金导带结构调控

孙钦钦<sup>1</sup>, 黄诗浩<sup>2,3\*</sup>

<sup>1</sup> 福建工程学院应用技术学院, 福建 福州 350118;

<sup>2</sup> 福建工程学院信息科学与工程学院, 福建 福州 350118;

<sup>3</sup> 福建工程学院微电子技术研究中心, 福建 福州 350118

**摘要** 采用形变势理论系统地研究了(001)、(110)、(111)晶面双轴张应变以及[001]、[110]、[111]晶向单轴张应变  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  导带结构。结果表明:在(001)、(110)晶面施加双轴张应变以及[001]晶向施加单轴张应变时,直接带隙  $\Gamma$  能谷的下降速度快于间接带隙  $L$  能谷;在(111)晶面施加双轴张应变以及[110]、[111]晶向施加单轴张应变时,间接带隙  $L$  能谷的下降速度快于直接带隙  $\Gamma$  能谷。因此,可利用(001)、(110)晶面双轴张应变以及[001]晶向单轴张应变实现通过减小 Sn 的组分将  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  合金调控为直接带隙材料的目的。相关结论可为  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  合金的实验制备及器件仿真等提供关键参数和理论指导。

**关键词** 材料;  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  合金; 双轴张应变; 单轴张应变; 能带工程

中图分类号 TB321; O469

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.091602

## Calculation of Conduction Band Structure Tensile Strained $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ Alloys for Achieving Direct Band Gap Materials

Sun Qinqin<sup>1</sup>, Huang Shihao<sup>2,3\*</sup>

<sup>1</sup> School of Applied Technology, Fujian University of Technology, Fuzhou, Fujian 350118, China;

<sup>2</sup> School of Information Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou, Fujian 350118, China;

<sup>3</sup> Research Center for Microelectronics Technology, Fujian University of Technology, Fuzhou, Fujian 350118, China

**Abstract** In this study, we systematically calculate the conduction band structure of biaxial tensile strain paralleled to (001), (110), and (111) crystal planes and uniaxial tensile strain paralleled to [001], [110], and [111] crystal direction in  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys based on the deformation potential theory. Results indicate that the descent speed in the  $\Gamma$  valley is faster than that in the  $L$  valley in the case of biaxial tensile strain paralleled to (001) and (110) crystal planes and uniaxial tensile strain paralleled to [001] crystal direction in  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ . However, the descent speed in the  $L$  valley is faster than that in the  $\Gamma$  valley in the case of biaxial tensile strain paralleled to (111) crystal plane and uniaxial tensile strain paralleled to [110] and [111] crystal directions in  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ . The strategy of tuning  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloy into a direct band gap material is proposed for reducing Sn composition based on biaxial tensile strain paralleled to (001) and (110) crystal planes and uniaxial tensile strain paralleled to [001] crystal direction in  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloy which will provide references for the experimental preparation and device simulation.

**Key words** materials;  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloy; biaxial tensile strain; uniaxial tensile strain; band engineering

**OCIS codes** 160.2100; 250.5960; 000.3860

## 1 引言

硅基光源问题是制约硅基光电集成技术进一步

发展的瓶颈。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  合金通过调节 Sn 组分可实现从间接带隙到直接带隙材料的转变,同时随着高质量  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  材料的成功生长<sup>[1-4]</sup>,科学家们提出了利

收稿日期: 2019-10-08; 修回日期: 2019-11-20; 录用日期: 2019-11-26

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(61604041)、福建省自然科学基金青年创新项目(2016J05147)、福建工程学院教育科学研究项目(GJ-YB-19-09)

\* E-mail: haoshihuang@126.com

用与硅工艺相兼容的  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  合金来实现高效发光的新思路。自 2015 年 Wirths 等<sup>[2]</sup>首次报道了边发射光泵激光器以来,  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  直接带隙发光材料的外延与器件的制备等工作获得了极大的发展, 代表性成果包括 2016 年报道的  $2.5\ \mu\text{m}$  硅基  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  边发射光泵激光器<sup>[3]</sup>、微盘光泵激光器<sup>[5]</sup>, 2017 年报道的波长范围为  $2\sim 3\ \mu\text{m}$  的光泵激光器<sup>[6]</sup>, 以及 2019 年报道的电注入型垂直腔面发射发光器件<sup>[7]</sup>。由于 Sn 在 Ge 中的固溶度低等缺点, 生长高组分、高质量的  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  材料较困难; 目前制备得到的激光器普遍存在非电注入、工作温度低等缺点, 有待进一步从理论、材料和器件设计等方面进行优化。

在  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  能带计算方面, 各研究小组采用的研究方法主要可归纳为两类。第一类是采用第一性原理方法进行计算。例如: 文献[8]通过计算发现, 由于 Sn 原子的电负性较弱, Sn 原子向 Ge 原子的电荷转移很小, 导致当 Sn 的组分(物质的量分数)约为 3.1% 时,  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  合金可被调控为直接带隙材料。然而文献[9]计算得到 Sn 的组分约为 6.5% 时, 才能将  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  合金调控为直接带隙材料。文献[10]计算了双轴(100)、(110)、(111)晶面应变  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  能带结构转变为直接带隙结构的条件, 结果表明 Sn 的组分约为 8.5% 时弛豫的  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  可以被调控为直接带隙材料。由于文献[10]没有考虑应变条件下导带的退简并作用, 计算得到在(100)、(110)晶面的张应变和(111)晶面的压应变作用下, 可通过减少 Sn 的组分使之转换成直接带隙材料。综上所述,  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  合金带隙转换条件还存在争议。

第二类是采用基于实验参数的半经验方法, 如紧束缚近似、 $k \cdot p$  理论、形变势理论等<sup>[11-14]</sup>。文献[15]用 30 带  $k \cdot p$  方法研究了无应变  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  能带, 得到能带参数随 Sn 的组分的变化关系, 并预测 Sn 的组分约为 7.3% 时  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  合金可转化为直接带隙材料。与基于第一性原理的方法相比, 该方法具有计算速度快, 计算值更接近于实验结果, 可灵活移植至器件仿真模型, 方便提供关键参数及优化设计等优点。

一方面, 目前鲜有将单轴应变  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  调控为直接带隙材料的理论计算; 另一方面, 可以通过 SiN 应力薄膜技术<sup>[16-17]</sup>、微盘结构设计<sup>[18]</sup>等方法, 在  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  有源层中引入张应变。基于此, 本文采用形变势理论, 研究张应变  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  合金在不同类型应变条件下的导带结构调控。首先, 建立  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  在(001)、(110)、(111)晶面的双轴以及[001]、[110]、

[111]晶向的单轴应变张量模型; 其次, 以  $\text{Ge}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$  为例计算导带直接带隙和间接带隙  $L$  能谷的带边在不同类型应变条件下的变化趋势; 最后, 综合考虑应变和组分共同作用下的张应变  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  导带结构调控规律, 并得出可将  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  调控为直接带隙材料的应变和组分的函数关系式。

## 2 理论建模

### 2.1 应变张量模型

根据胡克定律以及坐标变换方法可得, 应变张量可以写成含有 6 个独立变量的二阶对称张量<sup>[19]</sup>, 即

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

式中:  $\varepsilon_{xx}$ 、 $\varepsilon_{yy}$ 、 $\varepsilon_{zz}$  分别表示沿  $x$ 、 $y$ 、 $z$  主轴方向的线应变;  $\varepsilon_{xy}$ 、 $\varepsilon_{yz}$ 、 $\varepsilon_{zx}$  分别表示沿主轴方向旋转的剪切应变, 且有  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ 。对  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  的(001)、(110)、(111)3 个典型晶面施加双轴应变, 则对应的应变张量可表示为

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{(001)} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{//} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{//} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\perp} \end{pmatrix}, \quad (2)$$

式中:  $\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{//}} = -\frac{2C_{12}}{C_{11}}$ ;  $\varepsilon_{//}$  和  $\varepsilon_{\perp}$  分别表示水平和垂直方向的晶格应变;  $C_{11}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{44}$  为  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  的弹性常数。

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{(110)} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(\varepsilon_{\perp} + \varepsilon_{//}) & \frac{1}{2}(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//}) & 0 \\ \frac{1}{2}(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//}) & \frac{1}{2}(\varepsilon_{\perp} + \varepsilon_{//}) & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{//} \end{pmatrix}, \quad (3)$$

式中:  $\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{//}} = -\frac{C_{11} + 3C_{12} - 2C_{44}}{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}$ 。

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{(111)} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp} + 2\varepsilon_{//} & \varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//} & \varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//} \\ \varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//} & \varepsilon_{\perp} + 2\varepsilon_{//} & \varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//} \\ \varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//} & \varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//} & \varepsilon_{\perp} + 2\varepsilon_{//} \end{pmatrix}, \quad (4)$$

式中:  $\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{//}} = -\frac{2(C_{11} + 2C_{12} - 2C_{44})}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}$ 。

对  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  的[001]、[110]、[111]3 个典型晶向施加单轴应变, 则对应的应变张量可表示为

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{[001]} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{//} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{//} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\perp} \end{pmatrix}, \quad (5)$$

式中:  $\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{//}} = -\frac{C_{11} + C_{12}}{C_{12}}$ 。

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{[110]} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(\varepsilon_{\perp} + \varepsilon_{\parallel}) & \frac{1}{2}(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel}) & 0 \\ \frac{1}{2}(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel}) & \frac{1}{2}(\varepsilon_{\perp} + \varepsilon_{\parallel}) & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad (6)$$

$$\text{式中: } \frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}} = -\frac{2C_{11}C_{44} + (C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})}{4C_{12}C_{44}}.$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{[111]} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp} + 2\varepsilon_{\parallel} & \varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel} & \varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel} \\ \varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel} & \varepsilon_{\perp} + 2\varepsilon_{\parallel} & \varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel} \\ \varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel} & \varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel} & \varepsilon_{\perp} + 2\varepsilon_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad (7)$$

$$\text{式中: } \frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}} = -\frac{C_{11} + 2C_{12} + 2C_{44}}{C_{11} + 2C_{12} - 2C_{44}}.$$

## 2.2 带隙调控模型

有了应变张量模型,根据形变势理论<sup>[20-22]</sup>就可以得到  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  导带中不同类型的能谷( $k_i$ )相对于应变的变化关系,即

$$E_{\text{strain}}^{k_i} = E_0^{k_i} + \Delta E^{k_i}, \quad (8)$$

$$\Delta E^{k_i} = \Xi_d^{k_i}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) + \Xi_u^{k_i} \mathbf{a}_{k_i}^T \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{a}_{k_i}, \quad (9)$$

式中:  $E_{\text{strain}}^{k_i}$ 、 $E_0^{k_i}$ 、 $\Delta E^{k_i}$  分别表示在应变条件下  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  导带  $k_i$  能谷的带隙、弛豫的  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  导带  $k_i$  能谷的带隙以及应变条件下  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  导带  $k_i$  能谷的偏移量;  $\Xi_d^{k_i}$  和  $\Xi_u^{k_i}$  分别表示  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  导带  $k_i$  能谷的形变势能参数;  $\mathbf{a}_{k_i}$  为  $k_i$  能谷的单位向

表1 Ge与Sn材料的相关参数<sup>[10,13,15]</sup>

Table 1 Parameters for Ge and Sn<sup>[10,13,15]</sup>

Element	$C_{11}/\text{GPa}$	$C_{12}/\text{GPa}$	$C_{44}/\text{GPa}$	$\Xi_d^{\Gamma}/\text{eV}$	$\Xi_d^L/\text{eV}$	$\Xi_u^L/\text{eV}$
Ge	115.06	44.50	59.18	-10	-2.27	15.23
Sn	57.72	25.82	34.20	-7.21	-2.25	-2.2

## 3 结果与分析

### 3.1 应变张量分析

图1所示为在不同应变类型下,平面内应变与各个应变分量的关系。对于(001)面双轴张应变  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ,由于平面内应变沿着  $x$ 、 $y$  方向,所以应变分量  $\varepsilon_{xx}$  和  $\varepsilon_{yy}$  完全重合,如图1(a)所示。由于泊松效应,平面外法向应变  $\varepsilon_{zz}$  的变化趋势与  $\varepsilon_{xx}$  和  $\varepsilon_{yy}$  正好相反。同时还可以看到,(001)面双轴应变不产生剪切应变。

对于(110)面双轴张应变,  $\varepsilon_{zz} > \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$ ,如图1(b)所示。剪切应变  $\varepsilon_{xy} < 0$ ,相较于(001)面双轴张应变发生了显著的变化,这将促使  $L$  能谷发生退简并现象。而在(111)面双轴张应变作用下,  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} > 0$ ,如图1(c)所示。剪切应变

量。值得说明的是,直接带隙的  $\Gamma$  能谷不存在剪切形变势能。Ge和Sn的相关参数见表1,而  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  的参数则通过线性拟合方法得到。对于四重简并的  $L$  能谷,  $\mathbf{a}_{k_i}$  的具体形式为

$$\mathbf{a}_{L1} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}, \mathbf{a}_{L2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix},$$

$$\mathbf{a}_{L3} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}, \mathbf{a}_{L4} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (10)$$

考虑到弯曲系数会对  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  带隙产生重要影响,本研究选择通过30带  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  方法及实验数据拟合得到的结果作为弛豫的  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  导带直接带和间接带能谷的带隙值,即<sup>[15]</sup>

$$E_0^{\Gamma} = (0.814 - 3.467x + 2.277x^2) \text{eV}, \quad (11)$$

$$E_0^L = (0.670 - 1.740x + 2.862x^2) \text{eV}. \quad (12)$$

$\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  导带含有3个能谷( $\Gamma$ 、 $X$ 和 $L$ ),且三重简并间接带隙的  $X$  能谷位置更高,虽然剪切应变分量也能使其退简并,但是在张应变条件下它对将  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  带隙调控为直接带隙的影响不大,因此,本研究只给出直接带隙  $\Gamma$  和间接带隙  $L$  能谷随应变的转换关系;在计算过程中也忽略了应变对价带的影响。

$\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{xz} < 0$ ,说明在(111)面双轴张应变条件下,  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  材料产生了严重的晶格畸变。

在[001]晶向单轴张应变的作用下,轴向应力沿着  $z$  轴,因此  $\varepsilon_{zz}$  正比于平面内应变  $\varepsilon_{\perp}$ ,同时应变分量因泊松效应有  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} < 0$ ,如图1(d)所示。类似于(001)面双轴张应变,施加[001]向单轴张应变时,不产生剪切应变。

对于[110]晶向单轴张应变,剪切应变  $\varepsilon_{xy} > \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$ ,将使得  $L$  能谷发生退简并;同时  $\varepsilon_{zz} < 0$ ,  $\varepsilon_{yz} = \varepsilon_{xz} = 0$ ,如图1(e)所示。对于[111]晶向单轴张应变,在相同的应变作用下,剪切应变  $\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{xz} > \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} > 0$ ,如图1(f)所示,说明在[111]向单轴张应变的作用下,  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  材料也会产生严重的晶格畸变。

### 3.2 双轴张应变 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金带隙调控

为了便于直观分析比较  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  合金的带隙随

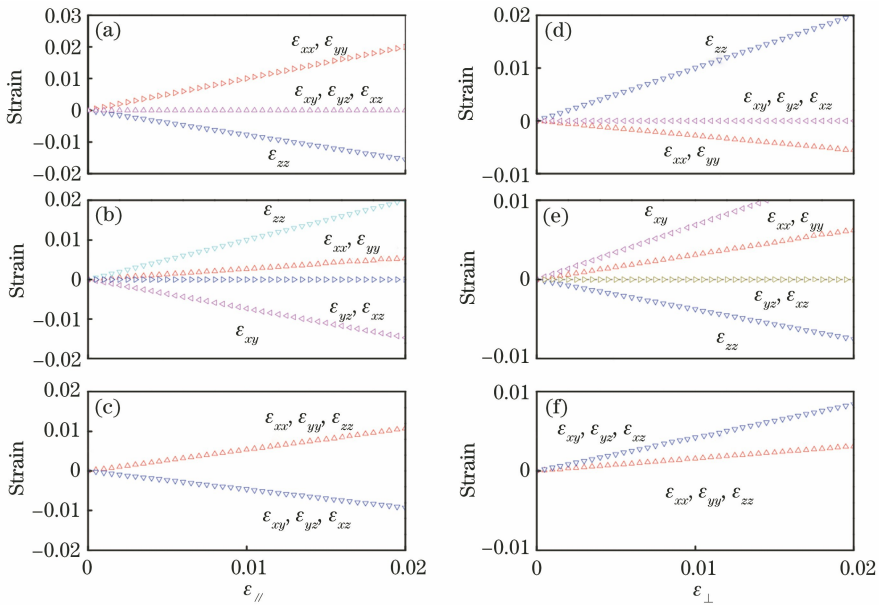


图 1 平面内应变与各应变分量的关系。(a) (001)面双轴张应变;(b) (110)面双轴张应变;(c) (111)面双轴张应变;(d) [001]晶向单轴张应变;(e) [110]晶向单轴张应变;(f) [111]晶向单轴张应变

Fig. 1 Various strain components as a function of in-plane strain. (a) Biaxial tensile strain paralleled to the (001) plane; (b) biaxial tensile strain paralleled to the (110) plane; (c) biaxial tensile strain paralleled to the (111) plane; (d) uniaxial tensile strain paralleled to the [001] direction; (e) uniaxial tensile strain paralleled to the [110] direction; (f) uniaxial tensile strain paralleled to the [111] direction

应变的变化规律,以  $\text{Ge}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$  为例,分别计算了(001)、(110)、(111)晶面双轴张应变下其导带直接带隙  $\Gamma$  和间接带隙  $L$  能谷位置的偏移情况,结果如图 2 所示。对于(001)  $\text{Ge}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$  材料,双轴张应变使得导带直接带隙  $\Gamma$  能谷以每增加 1% 的张应变则下降 121.44 meV 的速度减小;由于剪切应变分量

为零,四重简并的间接带隙  $L$  能谷不发生退简并。导带间接带隙  $L$  能谷随着张应变的增加而减小,减小的速度为 27.79 meV/%。可见直接带隙  $\Gamma$  能谷的下降速度是间接带隙  $L$  能谷的 4.4 倍,有利于  $\text{Ge}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$  的直接带隙调控。当张应变达到 1.0% 时  $\text{Ge}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$  被调控为直接带隙材料。

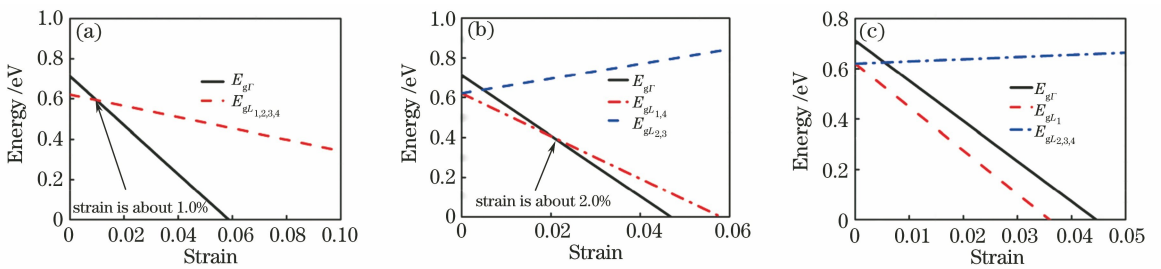


图 2 不同类型双轴张应变条件下  $\text{Ge}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$  带隙与应变的关系。(a) (001)面双轴张应变;(b) (110)面双轴张应变;(c) (111)面双轴张应变

Fig. 2 Changes in the bandgaps of  $\text{Ge}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$  with various type of strains. (a) Biaxial tensile strain paralleled to the (001) plane; (b) biaxial tensile strain paralleled to the (110) plane; (c) biaxial tensile strain paralleled to the (111) plane

对于(110)  $\text{Ge}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$  材料,双轴张应变使得导带直接带隙  $\Gamma$  能谷以每增加 1% 的应变则下降 151.91 meV 的速度减小;由于剪切应变分量  $\epsilon_{xy}$  不为零,则四重简并的间接带隙  $L$  能谷分裂成两个二重简并的子带(记为  $L_{1,4}$  和  $L_{2,3}$ )。  $L_{1,4}$  随着应变的增加而增大,增大的速度为 37.19 meV/%,并与直接带隙  $\Gamma$  能谷相交;  $L_{2,3}$  能谷随着张应变的增加而

减小,减小的速度为 106.74 meV/%,直接带隙  $\Gamma$  能谷的下降速度是该速度的 1.42 倍,这意味着(110)面双轴张应变调控  $\text{Ge}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$  为直接带隙将的难度比(001)面大,所需的张应变约为 2.0%。

对于(111)  $\text{Ge}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$  材料,双轴张应变使得导带直接带隙  $\Gamma$  能谷以每增加 1% 的应变则下降 159.86 meV 的速度减小;同样由于剪切应变分量



$\epsilon_{xy}$  不等于零,则四重简并的间接带隙  $L$  能谷分裂成一个非简并的  $L_1$  子带和一个三重简并的子带(记为  $L_{2,3,4}$ )。其中  $L_1$  随着应变的增加而增大,并与直接带隙相交。而子带  $L_{2,3,4}$  随着张应变的增加而减小,减小的速度为  $172.66 \text{ meV}/\%$ ,该速度是直接带隙  $\Gamma$  能谷下降速度的  $1.08$  倍,这意味着(111)面张应变的  $\text{Ge}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$  不能调控为直接带隙材料。

为了研究张应变和 Sn 的组分共同作用对  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  带隙调控的影响,将直接带隙  $\Gamma$  与间接带隙  $L$  能谷之间的差值绘成二维等能图,如图 3 所示。一方

面,四重简并的  $L$  能谷在剪切应变分量不为零的情况下发生退简并,各子带在张应变作用下产生了偏移,偏移速度不相同;另一方面,直接带隙能谷与间接带隙能谷下降的速度具有竞争关系,从而导致不同类型双轴张应变  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  的带隙发生变化。

计算结果表明,若外延  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  材料的 Sn 的组分较低( $x < 0.082$ ),可以通过诸如施加 SiN 应力层及微盘结构设计<sup>[18]</sup>等方法来提高  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  层的(001)或(110)面双轴张应变,从而将其调控为直接带隙材料;但此策略对于(111)面无效。

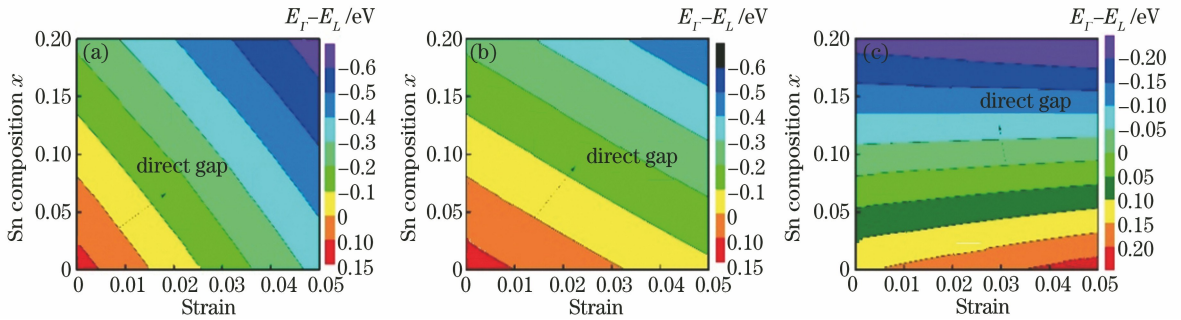


图 3 不同类型双轴张应变条件下  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  带隙调控情况。(a)(001)面双轴张应变;(b)(110)面双轴张应变;(c)(111)面双轴张应变

Fig. 3 Energy separation between the direct and indirect conduction band minima in  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  as a function of strain and Sn composition with various type of strains. (a) Biaxial tensile strain paralleled to the (001) plane; (b) biaxial tensile strain paralleled to the (110) plane; (c) biaxial tensile strain paralleled to the (111) plane

由图 3 可知,当张应变为  $[0\%, 5\%]$ , Sn 的组分范围为  $[0, 0.2]$ , (001)面双轴张应变条件下  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  具有最大的带隙调控面积,其次为(110)面,(111)面具有最小的带隙调控面积。通过数值拟合方法,可以得到 3 种双轴张应变条件下直接带隙的调控区域条件:

$$\begin{aligned} A_{(001)} &= x + 7.9452x \cdot \epsilon_{//} + 5.3249\epsilon_{//} - 0.0835 \geq 0, \\ A_{(110)} &= x + 4.4048x \cdot \epsilon_{//} + 2.4676\epsilon_{//} - 0.0823 \geq 0, \\ A_{(111)} &= x + 6.7205x \cdot \epsilon_{//} - 0.9046\epsilon_{//} - 0.0812 \geq 0. \end{aligned}$$

### 3.3 单轴张应变 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金带隙调控

以  $\text{Ge}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$  为例,分别计算了[001]、[110]、[111]晶向单轴张应变下其导带直接带隙  $\Gamma$  和间接带隙  $L$  能谷位置的偏移情况,如图 4 所示。对于[001]  $\text{Ge}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$  材料,单轴张应变使得导带直接带隙  $\Gamma$  能谷以每增加  $1\%$  的张应变则下降  $43.76 \text{ meV}$  的速度减小,减小速度比(001)面双轴张应变的情况慢。间接带隙  $L$  能谷不发生退简并,并随着张应变的增加而减小,减小的速度为  $10.01 \text{ meV}/\%$ ,略慢于

(001)面双轴张应变的情况。而直接带隙  $\Gamma$  能谷的下降速度是间接带隙  $L$  能谷的  $4.37$  倍。综上所述,通过[001]晶向单轴应变调控  $\text{Ge}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$  为直接带隙的难度大于(001)面双轴张应变情况。当张应变达到  $2.7\%$  左右,  $\text{Ge}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$  被调控为直接带隙材料。

对于[110]  $\text{Ge}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$  材料,单轴张应变使得导带直接带隙  $\Gamma$  能谷以每增加  $1\%$  的应变则下降  $24.31 \text{ meV}$  的速度减小;四重简并的间接带隙  $L$  能谷分裂成两个二重简并的子带。其中  $L_{1,4}$  随着张应变的增加而增大,增大的速度为  $61.96 \text{ meV}/\%$ ,并与直接带隙  $\Gamma$  能谷相交。而  $L_{2,3}$  能谷随着张应变的增加而减小,减小的速度为  $73.09 \text{ meV}/\%$ ,该速度远大于直接带隙  $\Gamma$  能谷的下降速度,因此[110]晶向单轴张应变条件下不能将  $\text{Ge}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$  调控为直接带隙材料。

同理,将[111]单轴张应变施加于  $\text{Ge}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$  材料上,虽然剪切应变分量的存在使得  $L$  能谷发生退简并,但由于导带直接带隙  $\Gamma$  能谷的下降速度 ( $46.56 \text{ meV}/\%$ ) 略小于间接带隙  $L$  能谷的下降速度 ( $52.01 \text{ meV}/\%$ ),因此[111]晶向单轴张应变不能将  $\text{Ge}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$  调控为直接带隙材料。

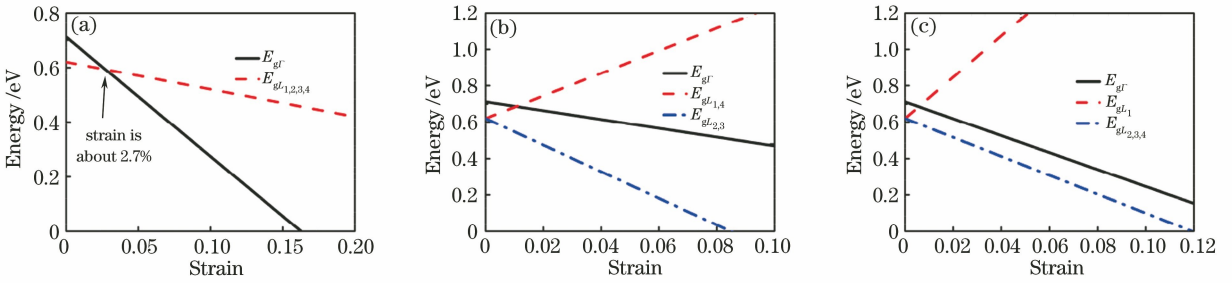


图 4 不同类型单轴张应变条件下 Ge<sub>0.97</sub>Sn<sub>0.03</sub> 带隙与应变的关系。(a) [001]晶向单轴张应变；(b) [110]晶向单轴张应变；(c) [111]晶向单轴张应变

Fig. 4 Changes in the bandgaps of Ge<sub>0.97</sub>Sn<sub>0.03</sub> with various type of strains. (a) Uniaxial tensile strain paralleled to the [001] direction; (b) uniaxial tensile strain paralleled to the [110] direction; (c) uniaxial tensile strain paralleled to the [111] direction

图 5 为不同类型单轴张应变条件下 Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> 直接带隙  $\Gamma$  与间接带隙  $L$  能谷差值的二维等能图。不同于双轴张应变的情况,在张应变为[0%, 5%], Sn 的组分范围为[0, 0.2], [001]晶向单轴张应变条件下 Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> 具有最大的带隙调控面积, 但该面积小于(001)和(110)面双轴张应变情况的调控面积。综合上述 6 种应变类型的情况可知, [110]晶向单轴张应变条件下的带隙调控面积最

小。单轴张应变条件下直接带隙的调控区域条件可表示为

$$\begin{aligned}
 A_{[001]} &= x + 2.8533x \cdot \epsilon_{\perp} + 1.9188\epsilon_{\perp} - 0.0835 \geq 0, \\
 A_{[110]} &= x + 4.0736x \cdot \epsilon_{\perp} - 2.8211\epsilon_{\perp} - 0.0812 \geq 0, \\
 A_{[111]} &= x + 3.2440x \cdot \epsilon_{\perp} - 0.4590\epsilon_{\perp} - 0.0811 \geq 0.
 \end{aligned}$$

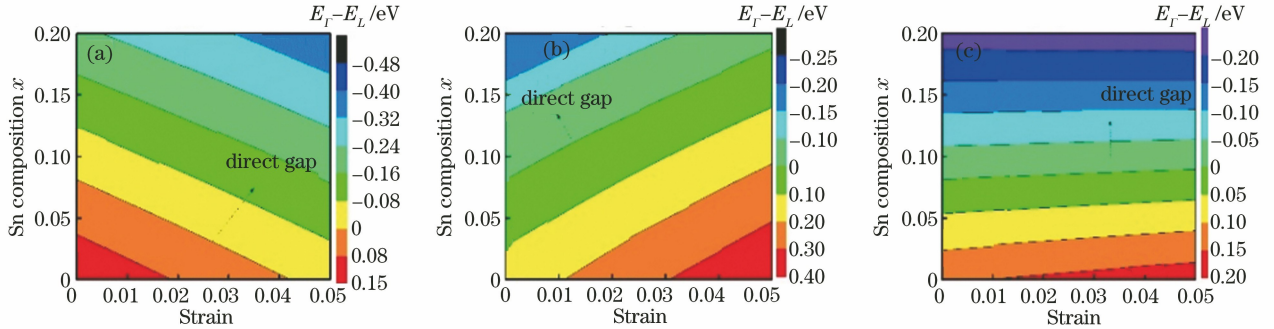


图 5 不同类型单轴张应变条件下 Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> 带隙调控情况。(a)[001]晶向单轴张应变；(b) [110]晶向单轴张应变；(c) [111]晶向单轴张应变

Fig. 5 Energy separation between the direct and indirect conduction band minima in Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> as a function of strain and Sn composition with various type of strains. (a) Uniaxial tensile strain paralleled to the [001] direction; (b) uniaxial tensile strain paralleled to the [110] direction; (c) uniaxial tensile strain paralleled to the [111] direction

由于目前实验条件的限制,不同类型张应变条件下 Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> 的制备难度较大,已有研究中几乎没有相关报道。为了进一步说明本研究计算的正确性,将计算得到 Ge 材料在不同类型张应变条件下被调控为直接带隙材料所需要施加的应变值与文献[23-25]的计算结果进行比较,如表 2 所示。本文研究采用形变势理论得到的结果与采用第一性原理方法得到的结果比较吻合。值得注意的是,本文计算得到的[111]晶向单轴张应变 Ge 材料不能转换为直接带隙材料,可能是因为形变势理论过分依赖于实验参数,而本文使用的 Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> 形变势参数是通

过线性拟合方法得到的。文献[23]的计算结果表明 [110]晶向单轴张应变 Ge 材料能转换为直接带隙材料,可能是因为该研究没有考虑导带  $L$  能谷的退简并情况。由于缺乏实验数据的验证, Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> 材料带隙转变所施加的应力值还存在争议,有待进一步加强实验研究。

## 4 结 论

基于形变势理论研究了(001)、(110)、(111)晶面双轴张应变以及[001]、[110]、[111]晶向单轴张应变 Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> 导带结构。采用所提方法计算得到

表 2 将 Ge 材料调控为直接带隙材料所需要的张应变值

Table 2 Critical strains for Ge under biaxial and uniaxial tension strain where the indirect-to-direct band-gap transition occurs

Method	Biaxial tensile strain			Uniaxial tensile strain			Ref.
	(001)	(110)	(111)	[001]	[110]	[111]	
Deformation potential theory	1.57%	3.34%	Unreached	4.35%	Unreached	Unreached	This work
Hybrid density-functional theory	1.50%	2.30%	Unreached	4.20%	Unreached	3.70%	[24]
Generalized gradient approximation	1.70%	3.50%	Unreached	3.05%	1.71%	1.05%	[23]
Generalized gradient approximation plus U	2.91%	3.50%	Unreached	8.56%	Unreached	5.69%	[25]

的将弛豫型  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  调控为直接带隙材料所需的 Sn 的组分约为 8.2%。结果表明,不同类型的张应变施加于  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  合金时,直接带隙  $\Gamma$  能谷和间接带隙  $L$  能谷下降的速度存在竞争关系。在张应变为 [0%, 5%], Sn 的组分范围为 [0, 0.2], (001) 面双轴张应变条件下  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  具有最大的带隙调控面积,其次为 (110) 面双轴张应变,第三为 [001] 晶向单轴张应变, [110] 晶向单轴张应变的带隙调控面积最小。可以通过对  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  施加 (001)、(110) 晶面双轴张应变以及 [001] 晶向轴张应变的方法来减小  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  合金中的 Sn 的组分,从而获得直接带隙材料。本研究进一步完善了将  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  合金调控为直接带隙材料方法的相关理论,可为  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  材料生长、器件仿真及制备等提供关键参数和理论指导。

## 参 考 文 献

- [1] Su S J, Zhang D L, Zhang G Z, et al. High-quality  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys grown on Ge (001) substrates by molecular beam epitaxy [J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(5): 058101.  
苏少坚, 张东亮, 张广泽, 等. Ge(001) 衬底上分子束外延生长高质量的  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  合金 [J]. *物理学报*, 2013, 62(5): 058101.
- [2] Wirths S, Geiger R, von den Driesch N, et al. Lasing in direct-bandgap GeSn alloy grown on Si [J]. *Nature Photonics*, 2015, 9(2): 88-92.
- [3] Al-Kabi S, Ghetmiri S A, Margetis J, et al. An optically pumped 2.5  $\mu\text{m}$  GeSn laser on Si operating at 110 K [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(17): 171105.
- [4] Liu Z, Cong H, Yang F, et al. Defect-free high Sn-content GeSn on insulator grown by rapid melting growth [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 38386.
- [5] Stange D, Wirths S, Geiger R, et al. Optically pumped GeSn microdisk lasers on Si [J]. *ACS Photonics*, 2016, 3(7): 1279-1285.
- [6] Margetis J, Al-Kabi S, Du W, et al. Si-based GeSn

lasers with wavelength coverage of 2–3  $\mu\text{m}$  and operating temperatures up to 180 K [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(3): 827-833.

- [7] Huang B J, Chang C Y, Hsieh Y D, et al. Electrically injected GeSn vertical-cavity surface emitters on silicon-on-insulator platforms [J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(8): 1931-1938.
- [8] Wang X H, Chen C Z, Feng S Q, et al. A hybrid functional first-principles study on the band structure of non-strained  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys [J]. *Chinese Physics B*, 2017, 26(12): 127402.
- [9] Polak M P, Scharoch P, Kudrawiec R. The electronic band structure of  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  in the full composition range: indirect, direct, and inverted gaps regimes, band offsets, and the Burstein-Moss effect [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, 50(19): 195103.
- [10] Huang W Q, Cheng B W, Xue C L, et al. Comparative studies of band structures for biaxial (100)-, (110)-, and (111)-strained GeSn: a first-principles calculation with GGA + U approach [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(16): 165704.
- [11] Gupta S, Magyari-Köpe B, Nishi Y, et al. Achieving direct band gap in germanium through integration of Sn alloying and external strain [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(7): 073707.
- [12] Liu S Q, Yen S T. Extraction of eight-band  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  parameters from empirical pseudopotentials for GeSn [J]. *Journal of Applied Physics*, 2019, 125(24): 245701.
- [13] Attiaoui A, Moutanabbir O. Indirect-to-direct band gap transition in relaxed and strained  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$  ternary alloys [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 116(6): 063712.
- [14] Moontragoon P, Ikonić Z, Harrison P. Band structure calculations of Si-Ge-Sn alloys: achieving direct band gap materials [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2007, 22(7): 742-748.
- [15] Song Z G, Fan W J, Tan C S, et al. Band structure of  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloy: a full-zone 30-band  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  model

- [J]. *New Journal of Physics*, 2019, 21(7): 073037.
- [16] Zhang Q F, Liu Y, Han G Q, et al. Theoretical analysis of performance enhancement in GeSn/SiGeSn light-emitting diode enabled by Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> liner stressor technique[J]. *Applied Optics*, 2016, 55(34): 9668-9674.
- [17] Liu Y, Fang C Z, Gao X, et al. Theoretical investigation of tensile-strained GeSn/SiGeSn multiple quantum well laser wrapped in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> liner stressor[J]. *IEEE Photonics Journal*, 2018, 10(1): 1500609.
- [18] Millar R W, Dumas D C S, Gallacher K F, et al. Mid-infrared light emission > 3 μm wavelength from tensile strained GeSn microdisks[J]. *Optics Express*, 2017, 25(21): 25374-25385.
- [19] Yoo K H, Albrecht J D, Ram-Mohan L R. Strain in layered zinc blende and wurtzite semiconductor structures grown along arbitrary crystallographic directions[J]. *American Journal of Physics*, 2010, 78(6): 589-597.
- [20] van de Walle C G, Martin R M. Theoretical calculations of heterojunction discontinuities in the Si/Ge system[J]. *Physical Review B*, 1986, 34(8): 5621-5634.
- [21] van de Walle C G. Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory[J]. *Physical Review B*, 1989, 39(3): 1871-1883.
- [22] Fischetti M V, Laux S E. Band structure, deformation potentials, and carrier mobility in strained Si, Ge, and SiGe alloys[J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 80(4): 2234-2252.
- [23] Tahini H, Chronos A, Grimes R W, et al. Strain-induced changes to the electronic structure of germanium[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2012, 24(19): 195802.
- [24] Inaoka T, Furukawa T, Toma R, et al. Tensile-strain effect of inducing the indirect-to-direct band-gap transition and reducing the band-gap energy of Ge[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(10): 105704.
- [25] Liu L, Zhang M, Hu L J, et al. Effect of tensile strain on the electronic structure of Ge: a first-principles calculation[J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 116(11): 113105.