

# 温度对 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 光电材料的能带调控机理研究

李佳鹏<sup>1,2</sup>, 李海林<sup>1,2</sup>, 毛承龙<sup>1,2</sup>, 孙钦钦<sup>1,2</sup>, 黎琼钰<sup>1,2</sup>, 谢文明<sup>1,2</sup>, 黄诗浩<sup>1,2</sup>

(1. 福建理工大学 电子电气与物理学院, 福建 福州 350118;

2. 福建省汽车电子与电驱动技术重点实验室, 福建 福州 350118)

**摘要:** 应用30阶  $k \cdot p$  微扰理论研究不同温度下的  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  能带结构。结果表明, 特定温度下, 提高 Sn 组分有利于将间接带  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  调控为直接带隙材料, 并且温度越高转换为直接带隙材料所需的 Sn 组分越低。对于给定 Sn 组分, 提高温度有利于将间接带  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  调控为直接带隙材料, 也有利于减小直接带  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$   $L$  能谷的电子填充效应对  $\Gamma$  能谷的影响。其唯象模型、计算方法与定量结果可为  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  光电材料的表征、性质分析与器件的设计提供理论指导。

**关键词:** 能带结构;  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  光电材料; 30阶  $k \cdot p$  微扰理论; 温度

中图分类号: TB321; O469

文献标志码: A

文章编号: 2097-3853(2025)06-0571-07

## Modulation mechanism of energy band structure in $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ optoelectronic materials by temperature

LI Jiapeng<sup>1,2</sup>, LI Hailin<sup>1,2</sup>, MAO Chenglong<sup>1,2</sup>, SUN Qinpin<sup>1,2</sup>,  
LI Qiongyu<sup>1,2</sup>, XIE Wenming<sup>1,2</sup>, HUANG Shihao<sup>1,2</sup>

(1. School of Electronic, Electrical Engineering and Physics, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China;

2. Fujian Key Laboratory of Automotive Electronics and Electric Drive, Fuzhou 350118, China)

**Abstract:** The energy band structure of  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  at different temperatures was investigated based on 30th-order  $k \cdot p$  perturbation theory. Results show that increasing the Sn composition is favorable to modulate the indirect-band  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  materials into direct-band materials at a given temperature, and the higher the temperature, the lower the Sn composition is required to convert indirect-band of  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  materials into direct-band materials. For a given Sn component, increasing the temperature is favorable to modulate the indirect-band  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  materials into direct-band materials, and it is also favorable to reduce the influence of the electron filling effect of the  $L$ -energy valley on the  $\Gamma$ -energy valley of the direct-band  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  materials. The phenomenology model, calculation method and quantitative results can provide theoretical guidance for the characterization, property analysis and device design of  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  optoelectronic materials.

**Keywords:** energy band structure;  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  materials; 30th order  $k \cdot p$  perturbation theory; temperature

硅基高效光源是片上光电集成电路的核心组件之一。传统 IV 族材料优化后仍难实用<sup>[1-3]</sup>, 而 Ge 掺 Sn 形成的  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  因其直接带隙特性, 成为制造硅基高效光源的新型材料。

实验研究表明, 温度对  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  的光电性能有显著影响。Kondratenko 等<sup>[4]</sup>发现, 0~200 K 温度变化会通过应变效应改变材料的发光光谱和电导率。Chang 等<sup>[5]</sup>证实, 温度升高导致光电探测

器带隙减小, 响应率提升但探测率下降。Wu 等<sup>[6]</sup>则指出温度增强电子-声子相互作用, 引起带隙重构和光电效率降低。以上实验研究均表明, 温度能显著改变  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  的能带结构, 进而影响  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  的光电性能。理论方面, 传统方法如第一性原理<sup>[7]</sup>和密度泛函理论<sup>[8]</sup>主要针对 0 或 300 K 的静态能带分析, 难以反映温度连续变化的影响。半经典方法如紧束缚近似<sup>[9]</sup>和  $k \cdot p$  微扰理

收稿日期: 2024-10-22

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(2022J01950); 宁德市产学研合作项目(2023C008)

第一作者简介: 李佳鹏(1999—), 男, 湖南湘潭人, 硕士研究生, 研究方向: 硅基光电子材料与器件。

通信作者: 黄诗浩(1985—), 男, 福建三明人, 副教授, 博士, 研究方向: 硅基光电材料与器件、机器视觉。

论<sup>[10]</sup>虽在极值点精度较高,但因依赖室温经验参数,无法有效描述宽温域能带演变规律。

本文基于实验数据,通过 Varshni 公式构建温度依赖模型,结合 30 阶  $k \cdot p$  微扰理论<sup>[11]</sup>建立温度-能带关联体系,定量解析温度对  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  能带的调控机理,为揭示材料光电性能的温度依赖性提供理论依据。

## 1 唯象理论模型

### 1.1 温度与 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 直接带隙的关系

一般来说,随着温度的升高,半导体的带隙值趋于减小。经验公式 Varshni<sup>[12-13]</sup>概括了这一规律,因此被广泛应用于描述半导体材料的带隙随温度的变化关系。该公式表示为:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1)$$

式中,  $E_g(T)$  为温度为  $T$  时半导体材料的禁带宽度, eV;  $E_g(0)$  为 0 K 时半导体材料的禁带宽度, eV;  $\alpha$  和  $\beta$  对应于该材料的两个系数,可以通过实验数据拟合获得。

$$\mathbf{H}_{kp}^{30} = \begin{bmatrix} \mathbf{H}_{\Gamma_{2'u}}^{2 \times 2} & P_4 \mathbf{H}_k^{2 \times 6} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & P_3 \mathbf{H}_k^{2 \times 6} \\ P_4 \mathbf{H}_k^{6 \times 2} & \mathbf{H}_{\Gamma_{25'u}}^{6 \times 6} & R_2 \mathbf{H}_k^{6 \times 4} & 0 & 0 & Q_2 \mathbf{H}_k^{6 \times 6} & P_2 \mathbf{H}_k^{6 \times 2} & \mathbf{H}_{\Gamma_{25'u}\Gamma_{25'l}}^{S0} \\ 0 & R_2 \mathbf{H}_k^{4 \times 6} & \mathbf{H}_{\Gamma_{12'l}}^{4 \times 4} & 0 & 0 & 0 & 0 & R_1 \mathbf{H}_k^{4 \times 6} \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{H}_{\Gamma_{1'u}}^{2 \times 2} & 0 & T_1 \mathbf{H}_k^{2 \times 6} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{H}_{\Gamma_{1'l}}^{2 \times 2} & T_2 \mathbf{H}_k^{2 \times 6} & 0 & 0 \\ 0 & Q_2 \mathbf{H}_k^{6 \times 6} & 0 & T_1 \mathbf{H}_k^{6 \times 2} & T_2 \mathbf{H}_k^{6 \times 2} & \mathbf{H}_{\Gamma_{15}}^{6 \times 6} & 0 & Q_1 \mathbf{H}_k^{6 \times 6} \\ 0 & P_2 \mathbf{H}_k^{2 \times 6} & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{H}_{\Gamma_{2'l}}^{2 \times 2} & P_1 \mathbf{H}_k^{2 \times 6} \\ P_3 \mathbf{H}_k^{6 \times 2} & \mathbf{H}_{\Gamma_{25'u}\Gamma_{25'l}}^{S0} & R_1 \mathbf{H}_k^{6 \times 4} & 0 & 0 & Q_1 \mathbf{H}_k^{6 \times 6} & P_1 \mathbf{H}_k^{6 \times 2} & \mathbf{H}_{\Gamma_{25'l}}^{6 \times 6} \end{bmatrix} \quad (3)$$

其中,式(3)中的对角矩阵块为:

$$\mathbf{H}_{\Gamma}^{6 \times 6} = \begin{bmatrix} E_{\Gamma} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\Delta\Gamma}{3} & -\frac{\Delta\Gamma}{3}i & 0 & 0 & 0 & \frac{\Delta\Gamma}{3} \\ \frac{\Delta\Gamma}{3}i & E_{\Gamma} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\Delta\Gamma}{3} & 0 & 0 & 0 & -\frac{\Delta\Gamma}{3}i \\ 0 & 0 & E_{\Gamma} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\Delta\Gamma}{3} & -\frac{\Delta\Gamma}{3} & \frac{\Delta\Gamma}{3}i & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\Delta\Gamma}{3} & E_{\Gamma} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\Delta\Gamma}{3} & \frac{\Delta\Gamma}{3}i & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\Delta\Gamma}{3}i & -\frac{\Delta\Gamma}{3}i & E_{\Gamma} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\Delta\Gamma}{3} & 0 \\ \frac{\Delta\Gamma}{3} & \frac{\Delta\Gamma}{3}i & 0 & 0 & 0 & E_{\Gamma} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\Delta\Gamma}{3} \end{bmatrix} \quad (4)$$

$\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  的 Varshni 公式表示为:

$$E_g(x, T) = E_g(x, 0) - \frac{\alpha(x) T^2}{T + \beta(x)} \quad (2)$$

式中,  $E_g(x, T)$  为温度为  $T$  时  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  的直接带禁带宽度, eV;  $E_g(x, 0)$  为 0 K 下  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  的直接带禁带宽度, eV;  $\alpha(x)$  为在 Sn 组分  $x$  下,合金中形成的  $\alpha$  相的相关参数, eV/K;  $\beta(x)$  为对应 Sn 组分  $x$  下  $\beta$  相的特性参数, K; 它们反映了温度对  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  直接带带隙的影响程度。

公式(2)提供了一种描述  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  直接带禁带宽度随温度变化的经验方法。通过有限个不同温度下  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  直接带禁带宽度的数据,借助公式(2)拟合相关参数,就能获得  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  直接带禁带宽度与组分及温度的函数表达式,以便于后续计算与应用。

### 1.2 30 阶 $k \cdot p$ 能带计算模型

$k \cdot p$  微扰理论基于晶体的对称性和群论方法分析推导出哈密顿量,进而求解  $k$  空间的能带色散关系。对于  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ , 其 30 阶  $k \cdot p$  模型具体的哈密顿量可展开成  $30 \times 30$  的矩阵,如式(3)所示<sup>[11]</sup>。

$$H_{\Gamma}^{4 \times 4} = \begin{bmatrix} E_{\Gamma} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_{\Gamma} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_{\Gamma} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{\Gamma} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \end{bmatrix} \quad (5)$$

$$H_{\Gamma}^{2 \times 2} = \begin{bmatrix} E_{\Gamma} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} & 0 \\ 0 & E_{\Gamma} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \end{bmatrix} \quad (6)$$

式中,波矢量  $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ ,  $E_{\Gamma}$  为  $\Gamma$  态的特征能级, eV;  $\Delta_{\Gamma}$  为自旋轨道耦合 (spin-orbital coupling, SOC) 的大小, eV。

式(3)中的非零非对角线矩阵块为:

$$H_k^{6 \times 6} = \begin{bmatrix} 0 & k_z & k_y & 0 & 0 & 0 \\ k_z & 0 & k_x & 0 & 0 & 0 \\ k_y & k_x & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & k_z & k_y \\ 0 & 0 & 0 & k_z & 0 & k_x \\ 0 & 0 & 0 & k_y & k_x & 0 \end{bmatrix} \quad (7)$$

$$H_k^{4 \times 6} = \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{3}k_y & -\sqrt{3}k_z & 0 & 0 & 0 \\ 2k_x & -k_y & -k_z & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{3}k_y & -\sqrt{3}k_z \\ 0 & 0 & 0 & 2k_x & -k_y & -k_z \end{bmatrix} \quad (8)$$

$$H_k^{2 \times 6} = \begin{bmatrix} k_x & k_y & k_z & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_x & k_y & k_z \end{bmatrix} \quad (9)$$

30 阶的  $k \cdot p$  模型的耦合强度、 $\Gamma$  点其它带必要能级和 SOC 分裂能级,根据 Ge 和 Sn 的参数通过二次插值的方法确定,具体的计算参数分别如表 1、表 2 所示。

表 1 30 阶  $k \cdot p$  模型中使用的耦合强度计算参数

Tab.1 Coupling strength calculation parameters used in order 30  $k \cdot p$  model

矩阵元素	$E(\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x)/\text{eV}$
$P_1$	$15.913 + 6.330 \ 8x - 6.322 \ 6x^2$
$P_2$	$3.366 - 41.486x + 36.524x^2$

表 1 (续)

矩阵元素	$E(\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x)/\text{eV}$
$P_3$	$-1.387 \ 2 + 24.94x - 23.53x^2$
$P_4$	$19.924 + 4.108x - 7.975x^2$
$Q_1$	$15.334 - 2.517 \ 3x - 0.104 \ 7x^2$
$Q_2$	$-10.08 - 28.109 \ 8x - 46.575x^2$
$R_1$	$7.099 \ 2 + 0.641 \ 9x + 0.168 \ 6x^2$
$R_2$	$12.888 \ 7 - 22.191 \ 1x$
$T_1$	$15.106 - 1.068 \ 9x - 0.833 \ 6x^2$
$T_2$	$-0.726 \ 2 + 6.945 \ 5x$

表 2 30 阶  $k \cdot p$  模型中使用的  $\Gamma$  点其它能级和 SOC 分裂能级计算参数

Tab.2 SOC splitting calculation parameters for necessary energy levels and  $\Gamma$  points of different bands used in 30th-order  $k \cdot p$  model

高对称点参数	$E(\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x)/\text{eV}$
$\Gamma_{1l}$	$-12.251 \ 9 + 1.424 \ 9x$
$\Delta_{25'l}$	$0.224 \ 7 + 5.380 \ 8x - 4.953 \ 5x^2$
$\Gamma_{25'l}$	0.00
$\Gamma_{15}$	$2.990 - 0.796x$
$\Delta_{15}$	$0.252 + 0.193x$
$\Gamma_{2'l}$	$0.975 - 3.992x + 2.871x^2 - \frac{9.914e^{-1.5x} \times 10^{-4} \times T^2}{T + 236e^{4x}}$
$\Gamma_{1u}$	$8.206 \ 4 - 2.733 \ 4x$
$\Gamma_{12'}$	$8.578 \ 6 - 0.985 \ 6x$
$\Gamma_{25'u}$	$13.404 \ 1 - 4.858 \ 1x$
$\Delta_{25'u}$	$0.079 \ 3 - 0.033 \ 3x$
$\Gamma_{2'u}$	$17.042 \ 6 - 5.522 \ 6x$
$\Delta_{\Gamma_{25'l}, \Gamma_{25'u}}$	$0.22 + 0.336x$

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度影响因子的确定

根据文献[14]报道的0 K下  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  直接带禁带宽度的实验值进行拟合,得到0 K下  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  直接带禁带宽度表达式为:

$$E_g(x, 0) = 2.871x^2 - 3.992x + 0.975 \quad (10)$$

同样地,对文献[11]报道的室温300 K下  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  直接带禁带宽度的实验值进行拟合,得到室温300 K下,  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  直接带禁带宽度的表达式为:

$$E_g(x, 300) = 2.32x^2 - 3.45x + 0.8086 \quad (11)$$

根据给定的0和300 K下  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  直接带禁带宽度,采用最小二乘法对  $\alpha(x)$  和  $\beta(x)$  两个参数进行指数函数拟合。拟合结果为:

$$\alpha(x) = 9.914e^{-1.5x} \times 10^{-4} \quad (12)$$

$$\beta(x) = 236e^{4x} \quad (13)$$

选择指数函数拟合  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  的  $\alpha(x)$  和  $\beta(x)$  两个参数是因为大多数材料的性能和参数可以通过指数函数来描述。从拟合结果可知,当Sn组分为零时,  $\alpha(0) = 9.914 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$  和  $\beta(0) = 236 \text{ K}$ , 拟合结果与锗材料报道的 Varshni 系数值相符合[12],说明本文拟合方法合理。相关拟合和预测结果如图1所示。

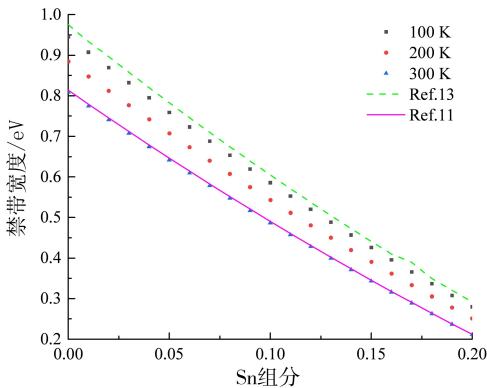


图1 不同温度下  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  材料  $\Gamma$  能谷禁带宽度随 Sn 组分变化的理论估算与文献[11,13]对比

Fig.1 Theoretical estimation of variation of  $\Gamma$  energy valley band gap width of  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  material with Sn composition at different temperatures compared with that reported in literature[11,13]

由图1可见,在给定温度下,  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  直接带禁带宽度随着 Sn 组分的增加而呈减小趋势。对

于给定的 Sn 组分,材料的直接带禁带宽度则随着温度升高而减小,而且禁带宽度缩小的速度随 Sn 组分的增高而加快。即 Sn 含量较高时,温度对直接带禁带宽度的影响更为显著。相关结论与文献[15,16]的结果相吻合,进一步证实了本文对  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  直接带禁带宽度温度建模的正确性。

### 2.2 室温下 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 的能带结构

图2为30阶  $k \cdot p$  微扰理论计算的室温下  $\text{Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$  和  $\text{Ge}_{0.88}\text{Sn}_{0.12}$  沿  $[100]$  和  $[111]$  晶向的能带结构图。

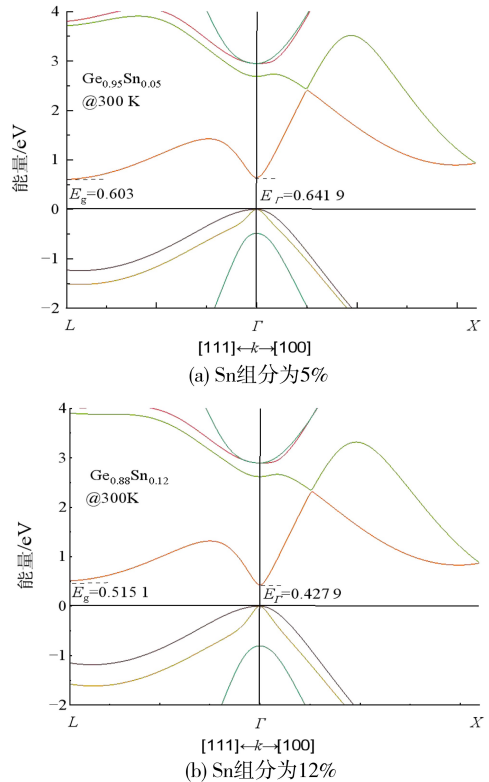


图2 室温下  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  材料的能带结构图

Fig.2 Band structure diagram of  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  material at room temperature

由图2可知,  $\text{Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$  和  $\text{Ge}_{0.88}\text{Sn}_{0.12}$  的价带特征与 Si 及 Ge 材料类似,价带顶位于第一布里渊区中心  $\Gamma$  处,由于30阶  $k \cdot p$  微扰理论考虑了电子自旋的作用,所以价带处于6度简并的状态,并分为两支,其中一支能量较高为重空穴和轻空穴带,它们是4度简并的,另一支能量更低为自旋劈裂带,是2度简并的。  $\text{Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$  和  $\text{Ge}_{0.88}\text{Sn}_{0.12}$  材料的导带同中有异。一方面沿着整个布里渊区它们均有3个极值点,分别位于  $\Gamma$ 、L 以及  $[100]$  晶向的  $\Delta$  处。另一方面这3个极值

点的具体数值与 Sn 组分相关,  $\Delta$  处的能量值均高于  $\Gamma$ 、 $L$  处的能量值;  $\text{Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$  的极小值位于  $L$  处, 表明它是间接带材料; 而  $\text{Ge}_{0.88}\text{Sn}_{0.12}$  的极小值位于  $\Gamma$  处, 表明它是直接带材料。通过比较  $\Gamma$ 、 $L$  处的能量值可知,  $\text{Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$  间接带材料的禁带宽度为 0.603 eV,  $\text{Ge}_{0.88}\text{Sn}_{0.12}$  直接带材料的禁带宽度为 0.427 9 eV。

从计算得到的能带结构中提取 Sn 组分在 0~0.2 之间变化时,  $\Gamma$  和  $L$  两个能谷禁带宽度的差值变化情况如图 3 所示。计算结果表明, 随着 Sn 组分的增大,  $\Gamma$  和  $L$  能谷两者之间的禁带宽度差值呈线性减小的趋势, 用线性函数  $E = -182.8x + 132.6$  表示, 其中,  $x$  为 Sn 组分; 当 Sn 组分为 0.07 时,  $\Gamma$  和  $L$  能谷的禁带宽度相等, 即  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  从间接带材料转变为直接带材料, 该结果与文献 [17] 报道结果一致。

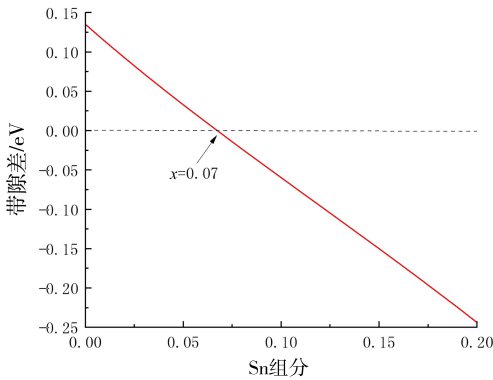


图 3 室温下  $\Gamma$  和  $L$  能谷两者之间的禁带宽度差值随 Sn 组分的变化曲线

Fig.3 Variation curve of band gap difference between  $\Gamma$  and  $L$  valleys with Sn composition at room temperature

### 2.3 温度对 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 材料能带结构的调控

图 4 展示了  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  在不同温度和 Sn 组分下的能带结构。从计算结果可知, 不同温度下  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  的价带特征变化不明显, 本文重点讨论导带  $\Gamma$  和  $L$  两个极值能量以及禁带宽度的变化规律。对于  $\text{Ge}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}$ , 当温度为 100 K 时,  $\Gamma$  处极值能量为 0.907 1 eV,  $L$  处极值能量为 0.711 1 eV; 当温度升高到 200 K 时,  $\Gamma$  处极值能量下降至 0.847 7 eV,  $L$  处极值能量下降至 0.686 7 eV。即  $\Gamma$  和  $L$  处极值能量均随着温度升高而降低, 且  $\Gamma$  能谷对温度的敏感度高于  $L$  能谷, 但即使温度升高到 300 K, 它还是属于间接带隙材料。

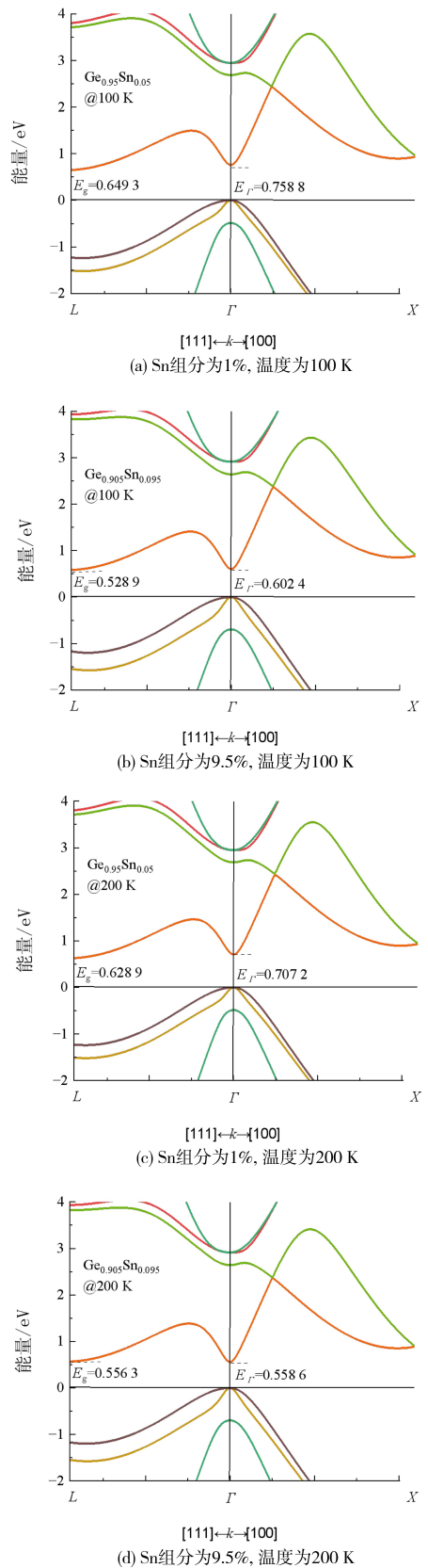


图 4  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  材料的能带结构图

Fig.4 Band structure diagram of  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  materials

对于  $\text{Ge}_{0.905}\text{Sn}_{0.095}$ , 当温度为 100 K 时,  $\Gamma$  处极值能量为 0.602 4 eV,  $L$  处极值能量为 0.528 9 eV; 当温度升高到 200 K 时,  $\Gamma$  处极值能量下降至 0.558 6 eV,  $L$  处极值能量下降至 0.566 3 eV。同样地,  $\Gamma$  和  $L$  处极值能量均随着温度升高而降低, 且  $\Gamma$  能谷对温度的敏感度高于  $L$  能谷, 但将温度升高至 200 K 时,  $\text{Ge}_{0.905}\text{Sn}_{0.095}$  从 100 K 下的间接带隙材料转化为直接带隙材料。

通过上面的分析, 可知  $\Gamma$  能谷对温度的变化同对 Sn 组分的变化一样敏感, 因此在温度升高时,  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$   $\Gamma$  能谷的能量极值有望比  $L$  能谷的能量极值更低, 也就是低温下呈现间接带特征的  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  在温度升高时可能转化为直接带隙材料。为了进一步探究温度对  $\Gamma$  和  $L$  能谷的调控作用, 本文从不同温度下的  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  能带结构中提取了  $\Gamma$  和  $L$  两个能谷能量极值点, 并绘制成不同温度下  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$   $\Gamma$  和  $L$  能谷的能量极值点与 Sn 组分的关系, 如图 5 所示。

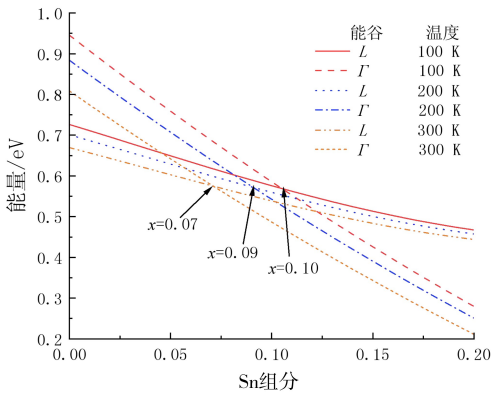


图 5 不同温度下  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  材料  $\Gamma$  和  $L$  能谷的能量极值点与 Sn 组分的关系

Fig.5 Relationship between extreme energy points of  $\Gamma$  and  $L$  energy valleys and Sn components in  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  materials at different temperatures

由图 5 可知, 不同温度下,  $\Gamma$  和  $L$  能谷的能量极值点均随着 Sn 组分的增加呈现非线性减小的趋势。通过二次函数拟合, 得到其直接带、间接带的表达式如表 3 所示。

一方面, 针对给定温度下的  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ , 随着 Sn 组分的增加,  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$   $\Gamma$  与  $L$  能谷的能量值均减小, 而且它们之间的差值呈减小趋势。当达到某一组分时, 可将间接带材料转换成直接带材料。温度越高, 转换成直接带所需的 Sn 组分越小, 与文献[18,19]结果相吻合。同时, 计算结果发现,

不同温度下能谷能量差值随 Sn 组分变化的趋势, 与文献[20]中(001)面及(110)面双轴张应变下能谷能量差值随 Sn 组分变化的趋势类似。

表 3 不同温度下禁带宽度与 Sn 组分变化曲线的二次拟合式

Tab.3 Quadratic fitting formula for change curves of band gap width and Sn composition at different temperatures

温度/K	带隙类型	$E_g/\text{eV}$
0	$\Gamma$	$2.871x^2 - 3.992x + 0.975$
	$L$	$2.198x^2 - 1.805x + 0.7417$
200	$\Gamma$	$2.48x^2 - 3.622x + 0.8841$
	$L$	$1.954x^2 - 1.638x + 0.7041$
300	$\Gamma$	$2.32x^2 - 3.45x + 0.8086$
	$L$	$1.823x^2 - 1.523x + 0.6728$

另一方面, 针对给定的 Sn 组分,  $\Gamma$  与  $L$  能谷的能量值均随着温度的升高而减小, 并且  $\Gamma$  能谷减小的速度比  $L$  能谷减小的速度快。因此, 在 100 ~ 300 K 的温度范围内, 当 Sn 组分小于 0.07 时,  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  均是间接带材料, 温度的升高可以减小  $\Gamma$  与  $L$  能谷的能量差值; 当 Sn 组分大于 0.10 时,  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  均是直接带材料, 温度的升高进一步增大  $\Gamma$  与  $L$  能谷的能量差值, 有利于减小  $L$  能谷的电子填充效应对  $\Gamma$  能谷光电性质产生的影响; 当 Sn 组分介于 0.07 和 0.10 时, 在某个特定温度下,  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  可以从间接带隙材料转变为直接带隙材料。这些规律与文献[21]报道的结果相吻合, 进一步证实了本文计算的正确性。

### 3 结论

1) 本文采用 Varshni 经验公式建立温度与  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  直接带能量之间的关系, 同时基于 30 阶  $k \cdot p$  微扰理论研究了温度对  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  的能带调控作用。相关量化结果可为  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  光电材料的表征、性质分析与器件的设计提供理论指导。

2) 对于给定温度下的  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  材料, Sn 组分的增加有利于将间接带  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  调控为直接带隙材料。

3) 温度越高, 转换为直接带隙所需要的 Sn 组分值越小。在 100 ~ 300 K 温度范围内, 对于给定 Sn 组分的  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  材料, 当 Sn 组分小于

0.07时,  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  均是间接带材料,温度的升高可以减小  $\Gamma$  与  $L$  能谷的能量差值;当 Sn 组分大于 0.10 时,  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  均是直接带材料,温度的升高进

一步增大  $\Gamma$  与  $L$  能谷的能量差值;当 Sn 组分介于 0.07 和 0.10 时,在某个特定温度下,  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  可以从间接带隙材料转变为直接带隙材料。

## 参考文献:

- [1] YAMAMOTO Y, WEN W C, TILLACK B. Heteroepitaxy of group IV materials for future device application[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2023, 62: SC0805.
- [2] TURNER E M, CAMPBELL Q, PIZARRO J, et al. Controlled formation of stacked Si quantum dots in vertical SiGe nanowires [J]. Nano Letters, 2021, 21(19): 7905–7912.
- [3] SRINIVASAN S A, PORRET C, VISSERSE, et al. High absorption contrast quantum confined stark effect in ultra-thin Ge/SiGe quantum well stacks grown on Si[J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 2020, 56(1): 5200207.
- [4] KONDRATENKO S, DATSENKO O, KUCHUK A V, et al. Photoconductivity of GeSn thin films with up to 15% Sn content [J]. Physical Review Materials, 2023, 7(7): 074604.
- [5] CHANG G E, YU S Q, SUN G. “GeSn rule-23”: the performance limit of GeSn infrared photodiodes[J]. Sensors, 2023, 23(17): 7386.
- [6] WU Y, HOU B W, CHEN Y, et al. Strong electron-phonon coupling influences carrier transport and thermoelectric performances in group-IV/V elemental monolayers[J]. NPJ Computational Materials, 2021, 7: 145.
- [7] RAO M V. First-principles calculations to investigate band structure and effective masses of direct bandgap hexagonal GeSn alloys[J]. International Journal of Modern Physics B, 2024, 38(14): 2450171.
- [8] WEN S M, ZHANG X Y, ZHAO C W, et al. Electronic structure and optical properties of  $\text{Ge}_{0.96-x}\text{Sn}_x$  ( $0 \leq x \leq 50$ ): a first-principles study[J]. Materials Today Communications, 2021, 28: 102499.
- [9] O’HALLORAN E J, BRODERICK C A, TANNER D S P, et al. Comparison of first principles and semi-empirical models of the structural and electronic properties of  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys[J]. Optical and Quantum Electronics, 2019, 51(9): 314.
- [10] YANG W, SONG J J, REN Y, et al. Band structure model of modified Ge for optical device application[J]. Acta Physica Sinica, 2018, 67(19): 198502.
- [11] 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  $k \cdot p$  model[J]. New Journal of Physics, 2019, 21(7): 073037.
- [12] VIÑA L, LOGOTHETIDIS S, CARDONA M. Temperature dependence of the dielectric function of germanium[J]. Physical Review B, 1984, 30(4): 1979–1991.
- [13] BERTRAND M, THAI Q M, CHRÉTIEN J, et al. Experimental calibration of Sn-related varshni parameters for high Sn content GeSn layers[J]. Annalen der Physik, 2019, 531(6): 1800396.
- [14] SCHAROCH P, JANIK N, WIŚNIEWSKI M, et al. Electronic band structure of semiconductor alloys: from *ab initio* to  $k \cdot p$  via computational alchemy, on example of  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloy[J]. Computational Materials Science, 2021, 187: 110052.
- [15] GHETMIRI S A, DU W, MARGETIS J, et al. Direct-bandgap GeSn grown on silicon with 2230 nm photoluminescence[J]. Applied Physics Letters, 2014, 105(15): 151109.
- [16] RYU M Y, HARRIS T R, YEO Y K, et al. Temperature-dependent photoluminescence of Ge/Si and  $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y/\text{Si}$ , indicating possible indirect-to-direct bandgap transition at lower Sn content[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(17): 171908.
- [17] LIU S Q, YEN S T. Extraction of eight-band  $k \cdot p$  parameters from empirical pseudopotentials for GeSn[J]. Journal of Applied Physics, 2019, 125(24): 245701.
- [18] TRAN T T, PASTOR D, GANDHI H H, et al. Synthesis of  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys by ion implantation and pulsed laser melting: towards a group IV direct bandgap material[J]. Journal of Applied Physics, 2016, 119(18): 183102.
- [19] ROGOWICZ E, KOPACZEK J, KUTROWSKA-GIRZYCKA J, et al. Carrier dynamics in thin germanium-tin epilayers[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2021, 3(1): 344–352.
- [20] 孙钦钦, 黄诗浩. 张应变  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  合金导带结构调控[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(9): 156–163.
- [21] GAWARECKI K, SCHAROCH P, WIŚNIEWSKI M, et al. Invariant expansion of the 30-band  $k \cdot p$  model and its parameters for III-V compounds[J]. Physical Review B, 2022, 105(4): 45202.