

非对称双轴张应变对锗能带的影响

戴中华 钱一辰 谢耀平 胡丽娟 李晓娣 马海涛

First-principle study of effect of asymmetric biaxial tensile strain on band structure of Germanium

Dai Zhong-Hua Qian Yi-Chen Xie Yao-Ping Hu Li-Juan Li Xiao-Di Ma Hai-Tao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 167101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.167101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.167101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I16>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

六角星形 MoSe₂ 双层纳米片的制备及其光致发光性能

Synthesis and photoluminescence property of hexangular star MoSe₂ bilayer

物理学报.2017, 66(13): 137801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.137801>

小粒径同质/异质壳层结构 NaGdF₄:3%Nd³⁺ 纳米颗粒的近红外发光特性

Near-infrared luminescence properties of small-sized homogeneous/heterogeneous core/shell structured NaGdF₄:Nd³⁺ nanoparticles

物理学报.2017, 66(10): 107801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.107801>

CaAlSiN₃:Eu²⁺ 红色荧光粉的常压氮化制备及发光性能

CaAlSiN₃:Eu²⁺ red phosphors synthesized by atmospheric nitrogen and their luminescence properties

物理学报.2016, 65(20): 207801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.207801>

SrZn₂(PO₄)₂:Sn²⁺, Mn²⁺ 荧光粉的发光性质及其能量传递机理

Photoluminescence properties and energy transfer of SrZn₂(PO₄)₂:Sn²⁺, Mn²⁺ phosphor

物理学报.2015, 64(24): 247801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.247801>

氮对金刚石缺陷发光的影响

Effect of nitrogen on the defect luminescence in diamond

物理学报.2015, 64(24): 247802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.247802>

非对称双轴张应变对锗能带的影响*

戴中华 钱一辰 谢耀平† 胡丽娟 李晓娣 马海涛

(上海大学材料科学与工程学院材料研究所, 微结构重点实验室, 上海 200072)

(2017年3月18日收到; 2017年6月5日收到修改稿)

采用第一性原理方法系统地研究了沿(001)、(101)和(111)面施加晶面内各方向应变不相等的双轴张应变, 即非对称双轴张应变对锗能带结构的影响. 结果表明: 对于沿(001)面施加非对称双轴张应变, 至少某一个方向应变大于2.95%, 间接-直接带隙转变才能发生; 对于沿(101)面施加非对称双轴张应变, 至少某一个方向应变大于3.44%, 间接-直接带隙转变才能发生; 然而, 沿(111)面施加非对称双轴张应变, 不发生间接-直接带隙转变. 另外, 研究还发现无论是施加对称双轴应变还是非对称双轴应变, 间接-直接带隙转变得到的应变Ge带隙值都与应变前后拉伸面积变化大小成反比.

关键词: 应变Ge, 双轴张应变, 能带结构, 第一性原理

PACS: 71.22.+i, 71.55.Cn, 78.55.-m, 78.60.Fi

DOI: 10.7498/aps.66.167101

1 引言

利用硅基制造激光器件是光电集成的一个重要方向, 硅基激光器件中发光材料有着至关重要的作用. 硅自身是一种间接带隙材料, 其显著缺点是发光效率低. 现有的III-V化合物半导体材料虽具有高发光效率, 但因与硅工艺不兼容, 器件制备成本太大. 因此, 寻找一种既有高发光效率又易与硅工艺兼容的发光材料成为该领域的一个热点课题^[1-4]. Ge与Si晶格匹配度高, 与硅制备工艺兼容性好, 且具有较高的载流子迁移率等诸多优异性能, 被认为是一种潜在的发光材料. 近年来, 应变Ge作为Si基发光材料日益受到关注^[5-9].

锗也是一种间接带隙半导体材料(见图1), 但室温下其直接带隙和间接带隙之差只有0.14 eV^[10], 被称作“准直接带隙材料”. 无应变条件下, Ge中大部分激发电子都填在导带的L谷(L valley), 电子从L谷跃迁到价带顶是间接带隙跃迁, 需要声子辅助, 因此发光效率很低^[11]. 在应

变条件下, 直接带隙和间接带隙之差会得以降低, 相当一部分电子可以从L谷转移到Γ谷(Γ valley), 于是增加直接带隙电子空穴对辐照复合概率, 从而可以实现高发光效率的直接带隙跃迁. 2009年, Liu等^[6]首先实现了应变Ge直接带隙高效发光. 如果对Ge材料施加较大应变, 能进一步改变Γ谷和L谷位置, 甚至导致Γ谷低于L谷, 发生间接-直接带隙转变, 使得Ge变成直接带隙材料^[12-14].

由于应变Ge能带结构对理解其发光性质有重要作用, 基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)的第一性原理计算方法对能带结构研究有很大优势, 许多学者采用第一性原理计算方法研究了应变对Ge能带结构的影响. Hoshina等^[14]计算了6种典型张应变方式(tensile strain)下电子结构的演化行为, 六种张应变分别是沿(001)、(110)和(111)面的双轴拉伸(biaxial tensile strain)和沿[001]、[110]和[111]晶向的单轴拉伸(uniaxial tensile strain). 他们指出, 除了沿(111)面双轴拉伸外, 其他5种张应变施加方式均导致Ge直接带隙收缩快于间接带隙; 通过在(001)面施加2%的双轴张应

* 上海市自然科学基金(批准号: 15ZR1416000)、国家自然科学基金委员会中国工程物理研究院NSAF联合基金(批准号: U1530115)和国家自然科学基金(批准号: 51301102)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ypxie@shu.edu.cn

变, 可使得Ge转变为直接带隙材料. Tahini 等^[15]对沿6种典型应变方式下的Ge能带结构进行了更详尽的研究, 计算了-4%—4%应变下直接带隙和间接带隙的大小, 发现沿[111]方向施加单轴张应变对间接-直接带隙转变最为有效, 只需1.05%的张应变就能使得Ge转变为直接带隙材料. Yang 等^[16]采用杂化密度泛函研究了双轴拉伸对Ge带隙的影响, 发现沿(001)面较(101)、(111)面的张应变更有利于间接-直接带隙转变. Liu 等^[17]指出, 当Ge在被施加应力的情况下, 其晶格对称性受到破坏, 因此导带中L点的电子态必然发生退简并, 而这种效应并没有在Tahini 等^[15]的工作中得到体现. 因此, 他们重新研究了沿6种典型张应变方式下Ge的能带结构, 指出沿(001)面的双轴拉伸对间接-直接带隙转变最为有效, 而沿[111]方向施加单轴张应变只是3种单轴应变中对间接-直接带隙转变最为有效的方式. Inaoka 等^[18]利用杂化密度泛函理论研究了沿着6种低密勒指数晶面和晶向的张应变下的Ge电子结构, 研究中考虑了泊松效应和内应变对电子结构的影响, 即对Ge超胞进行面内拉伸时考虑垂直方向应变和超胞内部原子位置的相对位移. Inaoka 等的研究表明泊松效应或内应变的引入都能导致带隙转变延缓甚至被完全禁止, 而且揭示了能带各向异性与拉伸方向的协同作用对带隙大小和转变点有较大影响. 另外, 戴显英等^[19]采用 $k \cdot p$ 微扰理论对应变Ge各向异性性质进行了详细研究.

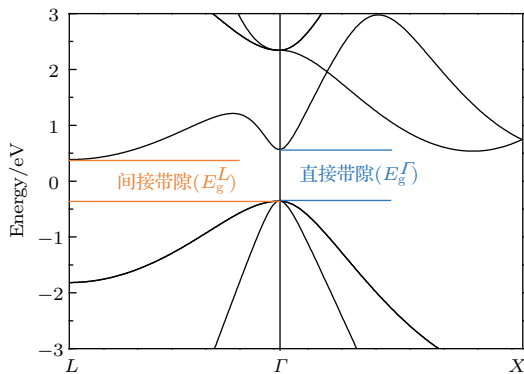


图1 (网刊彩色) 采用GGA+U方法计算得到的锗能带结构

Fig. 1. (color online) The band structure of germanium calculated by GGA+U.

如上所述, 应变Ge能带结构得到了广泛研究. 一方面, 由于实际器件中双轴拉伸下应变Ge在面

内各方向的应变经常是不同的; 另一方面, 目前文献中双轴张应变研究工作都只考虑了沿晶面内各个方向张应变相等时Ge的能带性质, 却未见文献报道晶面内各方向应变不相等时双轴张应变Ge能带性质. 因此, 本文采用密度泛函理论系统研究沿(001)、(101)和(111)晶面内各方向应变不相等的双轴张应变对Ge能带结构和间接-直接带隙转变点的影响.

2 计算方法

2.1 计算方法

本文中所有能带结构计算均采用基于DFT的第一性原理方法(first-principles method), 通过Vienna *ab-initio* simulation package (VASP软件包)实现^[20,21]. 交换关联泛函采用广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)下的Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)泛函^[22]. 电子波函数用平面波基组展开, 所有计算中平面波的截断能设置为400 eV. 采用投影缀加平面波方法来描述价电子与离子实之间的相互作用^[23]. 赝势中将Ge $4s^2 4p^2$ 的电子作为价态电子来处理. 采用Monkhorst-Pack方法来进行布里渊区 k 点网格采样, 计算中采用惯用的晶胞模型, 对应 k 点网格为 $9 \times 9 \times 9$. 由于GGA方法计算带隙值不准确, Tahini 等^[24,25]曾经利用GGA+ U 方法计算了Ge能带结构. GGA+ U 方法中, Hubbard U 值代表有效库仑排斥作用, J 代表有效交换能. Tahini 等研究发现, 当 $J = 0$ 时, 即使 U 增到12 eV计算得到的能带中依然没有带隙. 当 $U = 0.4$ eV, $J = 4$ eV, 计算得到的带隙值为0.67 eV; 当 $U = 0$, $J = 3.33$ eV, 计算得到的带隙值为0.745 eV. 通过计算所得能带结构显示^[24], GGA+ U 方法校正了p能带位置, 使该能带能量降低, 从而打开了能带中的带隙. 另外, Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06)泛函方法计算得到的带隙值为0.85 eV^[26], 而实验得到带隙值为0.744 eV^[27]. 由这些数据可知, 当 $U = 0$, $J = 3.33$ eV时, GGA+ U 方法可以得到比HSE06方法更好的结果. 因此综合考虑计算量和精度, 采用了GGA+ U 方法, 并选用 $U = 0$, $J = 3.33$ eV为参数进行所有计算.

2.2 应变施加方法

为了表述方便, 本文将沿晶面内各方向应变不相等的双轴张应变称为“非对称双轴张应变”, 而将晶面内各方向应变相等的双轴张应变称为“对称双轴张应变”. 施加非对称双轴张应变, 采用的做法是在特定晶面内其中一个方向上施加固定应变, 而逐步增加与其垂直方向的应变. 例如, 对于(001)面(图2(a)), 分别固定[010]方向上应变为1%, 2%, 3%和4%, 然后以0.5%或1%的应变增量逐步增加[100]方向上的应变, 直至两个方向应变相等. 对于(101)面(图2(b)), 由于该晶面内原子晶格不具有 4° 旋转对称性, 晶面内两个相互垂直的[010]和 $[\bar{1}01]$ 晶向上有着不同晶格周期, 于是分

别固定[010]或 $[\bar{1}01]$ 方向上的应变为1%, 2%, 3%和4%, 然后以0.5%或1%的应变增量逐步增加相应垂直方向上的应变, 直至两个方向应变相等. 同理, (111)面(图2(c))内两个相互垂直的晶向 $[\bar{1}10]$ 和 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 也有着不同的晶格周期, 因此计算方法与(101)面类似. 另外, 本文所有张应变计算中都考虑泊松效应和内应变效应. 泊松效应具体计算方法是沿着某晶面施加应变时, 同时对与该晶面垂直方向的层间距进行优化. 例如, 在(001)面沿着[100]和[010]方向上施加应变时, 同时调节[001]方向的层间距, 以优化得出能量最低的结构. 考虑内应变效应的方法是在应变施加时允许超级原胞中各个原子进行弛豫, 使得整个结构达到最优.

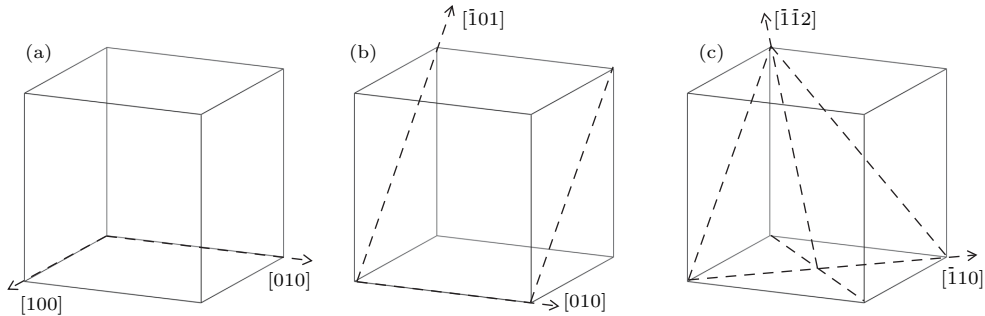


图2 沿低米勒指数晶面的双轴张应变模型示意图 (a) (001) 面; (b) (101) 面; (c) (111) 面

Fig. 2. The illustration of models for biaxial tensile strain along low Miller index planes: (a) (001) plane; (b) (101) plane; (c) (111) plane.

2.3 带隙的计算与能带退简并

由于应变施加时晶体对称性常受到破坏, 许多电子态会发生退简并. 本文主要关注Ge能带中与带隙相关的三个点: 价带顶 Γ 点、导带底 L 点和 Γ 点(见图1). 导带底 L 点需特别注意, 因为在施加不同张应变时, 8个不同 L 点的对称性变化并不一致, 所以通常会发生电子态退简并行为. Ge导带底 L 点电子态的退简并情况分析如下: 简约布里渊区有8个等价 L 点, 分别为(0.5, 0.5, 0.5), (-0.5, -0.5, -0.5), (0.5, -0.5, 0.5), (-0.5, 0.5, -0.5), (-0.5, -0.5, 0.5), (0.5, 0.5, -0.5), (-0.5, 0.5, 0.5), (0.5, -0.5, -0.5), 记为 $l1, l2, l3, l4, l5, l6, l7, l8$. 在沿(001)面施加对称和非对称双轴张应变时, 8个 L 点依然保持相同的对称性, 因此 L 点电子态依然保持原来的简并状态. 然而在(101)面施加对称双轴张应变后, 根据对称性 L 点可分为两组, L 点电子态也会出现退简并; 其中一组为($l1, l2, l3, l4$),

记为 $L1$; 另一组为($l5, l6, l7, l8$), 记为 $L2$. 在(101)面施加非对称双轴张应变时, 相比施加对称双轴张应变, L 点对称性没有变化, 因此没有发生进一步退简并. 在(111)面施加对称双轴张应变时, 根据对称性 L 点也可分为两组: 其中一组为 $l1, l2$, 记为 $L1$; 另一组为 $l3, l4, l5, l6, l7, l8$, 记为 $L2$. 在(111)面施加非对称双轴张应变时 $L2$ 继续分裂为 $l5, l6$ 和 $l3, l4, l7, l8$ 两种情况, 分别记为 $L21$ 和 $L22$. 本文中直接带隙用 E_g^{Γ} 表示, 其值为导带 Γ 点与价带顶 Γ 点电子态能量差; 对于沿着(001)面实施加双轴张应变情况, 间接带隙用 E_g^L 表示, 其值为导带底 L 点与价带顶 Γ 点电子态能量差; 对于沿着(101)面施加双轴张应变情况, 间接带隙用 E_g^{L1}, E_g^{L2} 表示, 其值为导带底 $L1, L2$ 点与价带顶 Γ 点电子态能量差. 对于沿着(111)面施加双轴张应变间接带隙用 E_g^{L1}, E_g^{L2} (或 E_g^{L21} 和 E_g^{L22})表示, 其值为导带底 $L1, L2$ (或 $L21$ 和 $L22$)点与价带顶 Γ 点电子态能量差.

表1 对称双轴拉伸临界应变转变点对应的应变 (Δl_t) 和带隙 (E_t)

Table 1. The strain (Δl_t) and band gap (E_t) of Ge at indirect-to-direct-band-gap-transition-point under symmetric biaxial tensile strain parallel to different planes.

应变方式	本文结果 GGA+U		文献结果 GGA+U[17]		文献结果杂化泛函 [18]	
	Δl_t	E_t	Δl_t	E_t	Δl_t	E_t
(001)	2.95%	0.321 eV	2.91%	0.33 eV	1.7%	~ 0.5 eV
(101)	3.44%	0.086 eV	3.5%	0.06 eV	2.5%	~ 0.25 eV
(111)	无转变点	—	无转变点	—	无转变点	

带隙计算结果分别如图3, 图5和图7所示, 为了方便比较, 也将对称双轴张应变下Ge带隙列于上述各图中. 另外, 表1列出了对称双轴拉伸下间接-直接带隙转变点处对应的应变 (Δl_t) 和带隙 (E_t), 并将其与Liu等[17]和Inaoka等[18]的研究结果进行比较. 比较发现, 本文结果与Liu等GGA+U方法结果符合较好, 因此验证了本文计算结果的准确性. 虽然GGA+U方法在(001)和(101)面转变点处的应变大于杂化泛函方法, 但是这两种方法趋势相同, (001)面转变点处的应变最小, (101)面其次, (111)面无转变点.

3 结果与讨论

3.1 (001) 面非对称双轴张应变对带隙的影响

图3(a)—(d)显示了在(001)面施加非对称双轴张应变时直接带隙和间接带隙值的变化, 为了方便比较, 将对称双轴张应变的带隙变化情况也在图3(e)中给出, 间接-直接带隙转变点所对应的应变与带隙值皆列于表2中. 由图3可知, 与对称双轴张应变的带隙变化情况类似, 当施加非对称双轴张应变时, 直接带隙 (E_g^{Γ}) 的下降速率都大于间接带隙 (E_g^L) 的下降速率. 进一步分析发现, 当随着[010]方向张应变的增大, [100]方向上单位拉伸长度所引起的带隙皱缩量也增大. 当双轴拉伸两个方向的应变都小于或者等于2%时, 任何非对称双轴张应变Ge间接带隙都小于直接带隙, 说明间接-直接带隙转变不会发生在上述应变区间. 当[010]方向上应变超过3%时, 有两个间接-直接带隙转变点: 应变分别为 $\Delta l_{[010]} = 3.00\%$, $\Delta l_{[100]} = 2.90\%$ 和 $\Delta l_{[010]} = 4\%$, $\Delta l_{[100]} = 2.02\%$; 转变点带隙分别为0.320 eV和0.304 eV. 通过分析发现, 除了上述

的两个转变点外, 将出现一系列的间接-直接带隙转变点, 其两个方向张应变应有以下特征: 一个方向的张应变大于2.95%时, 而转变点处另一个方向的张应变阈值将小于2.95%. 如图3所示, 随着固定于[010]方向张应变的增大, 沿着[100]方向张应变阈值则会变小.

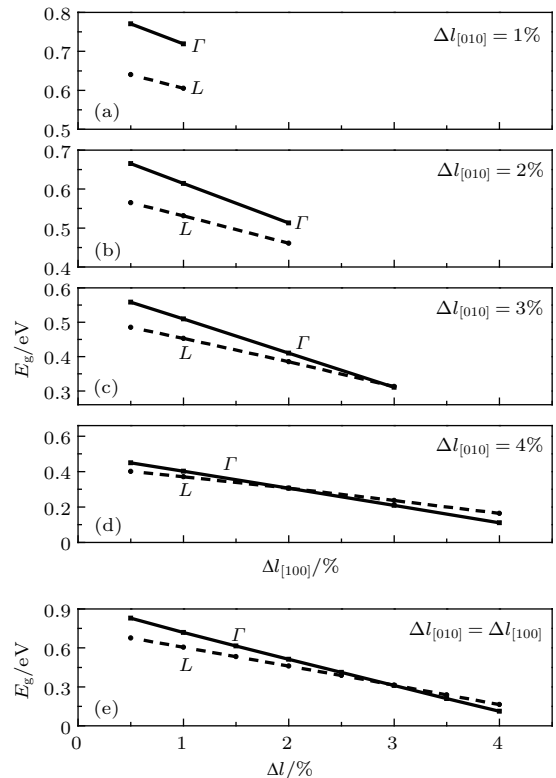


图3 (001) 面施加非对称和对称双轴张应变带隙值与应变的关系, 其中实线表示 E_g^{Γ} , 虚线表示 E_g^L .
Fig. 3. The dependence of band gap on strain for Ge under asymmetric and symmetric biaxial tensile strain parallel to (001) plane: solid line denotes E_g^{Γ} and dashed line denotes E_g^L .

最低占据态 Γ 点与 L 点的电子态能量差值 ($E^{\Gamma} - E^L$) 的变化情况决定了Ge能否转变为直接带隙材料, 间接-直接带隙转变条件是 $E^{\Gamma} - E^L$

小于0. 图4给出了 $E^{\Gamma} - E^L$ 与应变之间的关系. 从图中依然可以看出, 要使转变发生, 非对称双轴张应变两个方向的应变必须有一个大于2.95%, 这与前面的分析结果一致. 在(001)面施加非对称双轴张应变时, 当[100]方向的应变一定时, $E^{\Gamma} - E^L$ 是随着[010]方向的应变增大均匀减小; 当[010]方向应变取各个固定值时, 在[100]方向的应变与 $E^{\Gamma} - E^L$ 也是成线性关系. 总之, Ge在非对称双轴张应变下 $E^{\Gamma} - E^L$ 是随着应变均匀变化的. 更进一步, 将双轴拉伸在不同方向的张应变换算成拉伸前后拉伸面面积变化 (ΔS_t), 则可以直接比较非对称和对称双轴张应变两种方式中应变程度的大小. 由表2可知, 间接-直接带隙转变点 ΔS_t 既可以取与对称双轴拉伸相等的值, 也能取大于对称双轴拉伸的 ΔS_t . 当非对称和对称双轴张应变在转变点处的 ΔS_t 相等时, 其带隙相等; 当非对称双轴张应变在转变点处的 ΔS_t 大于对称双轴张应变时, 其带隙则更小. 这说明, 无论是非对称还是对称双轴拉伸, 应变程度越大则带隙越小. 另外, 对于对称双轴张应变和非对称双轴张应变转变点各个方向上的张应变阈值各不相同, 但是拉伸面面积变化 (ΔS_t) 阈值却基本一致. 这是由于Ge晶体具有较高的对称性, 在不同方向拉伸均能使键长键角得到等效的变化量, 因此同样的晶体结构变化可以通过不同方向的应变来得到. 拉伸面面积变化则可以反映双轴拉伸的晶体应变总量, 因此转变点具有相同的拉伸面应变阈值. 综上, 沿着(001)面的双轴拉伸情况下, 间接-直接带隙转变点可以通过非对称双轴拉伸的组合方式来调节, 但是转变发生后材料的直接带隙值与 ΔS_t 成反比.

表2 (001)面双轴张应变间接-直接带隙转变点处[010]和[100]方向应变 ($\Delta l_{[010]t}$, $\Delta l_{[100]t}$), 带隙 (E_t) 和拉伸前后(001)拉伸面面积变化 (ΔS_t)

Table 2. The strain along [010] and [100] orientations ($\Delta l_{[010]t}$, $\Delta l_{[100]t}$), band gap (E_t) and the changes of area in (001) plane compared to that of unstrained Ge (ΔS_t) at the indirect-to-direct-band-gap-transition-point under biaxial tensile strain parallel to (001) plane.

应变施加方式	$\Delta l_{[010]t}$, $\Delta l_{[100]t}$	E_t	ΔS_t
对称双轴张应变	2.95%, 2.95%	0.321 eV	5.99%
非对称双轴张应变	3.00%, 2.90%	0.320 eV	5.99%
	4.00%, 2.02%	0.304 eV	6.10%

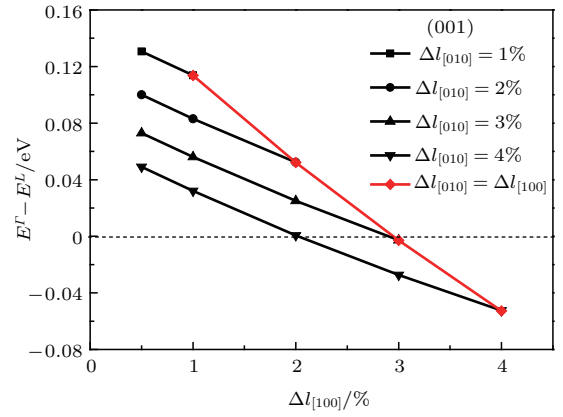


图4 (网刊彩色) (001)双轴张应变下 $E^{\Gamma} - E^L$ 与应变之间的关系

Fig. 4. (color online) The dependence of $E^{\Gamma} - E^L$ on strain for Ge under biaxial tensile strain parallel to (001) plane.

3.2 (101)面非对称双轴张应变对带隙的影响

图5(a)—(d)显示了在(101)面施加非对称双轴张应变时直接带隙和间接带隙值的变化, 图5(e)为(101)面施加对称双轴张应变时带隙的变化情况. 在(101)面施加双轴张应变, 由于导带L谷退简并, 间接带隙有两个取值, E_g^{L1} 和 E_g^{L2} . 由图5可知, E_g^{L1} 值始终小于 E_g^{L2} , 而实现间接-直接带隙转变 E_g^{Γ} 应同时小于 E_g^{L1} 和 E_g^{L2} , 所以只需关注 E_g^{L1} 与 E_g^{Γ} 的变化情况. 由于施加非对称双轴张应变时, 晶面中[010]和 $\bar{1}01$ 两个晶向不等价, 所以本文考虑两种情况.

第一种应变情况: [010]方向上的应变固定, 逐渐增大 $\bar{1}01$ 方向上的应变, 相应带隙如图5(a)—(d)中黑线所示. 当施加非对称双轴张应变时, 直接带隙下降速率也都大于间接带隙下降速率. 进一步分析发现, 随着[010]方向张应变的增大, $\bar{1}01$ 方向上单位拉伸长度所引起的带隙皱缩量也增大, 这与(001)面双轴张应变产生的效应类似. 当双轴拉伸两个方向应变都小于或者等于3%时, 任何非对称双轴张应变Ge的间接带隙都小于直接带隙, 说明间接-直接带隙转变不会发生在上述应变区间. 当[010]方向应变为4%时, 出现一个转变点, 转变点对应的应变为 $\Delta l_{[010]} = 4\%$, $\Delta l_{\bar{1}01} = 2.76\%$, 带隙值为0.112 eV.

第二种应变情况: $\bar{1}01$ 方向上的应变固定, 逐渐增大[010]方向上的应变, 相应的带隙如图5(a)—(d)中红线所示. 当施加非对称双轴张

应变时, 直接带隙下降速率也都大于间接带隙下降速率. 进一步分析发现, 随着 $[\bar{1}01]$ 方向张应变的增大, $[010]$ 方向上单位拉伸长度所引起的带隙收缩量也增大. 当双轴拉伸两个方向应变都小于或等于 3% 时, 任何非对称双轴张应变下 Ge 的间接带隙都小于直接带隙, 说明间接-直接带隙转变不会发生在上述应变区间. 当 $[\bar{1}01]$ 方向上应变为 4% 时, 在该区间也出现一个转变点, 转变点对应的应变为 $\Delta l_{[\bar{1}01]} = 4\%$, $\Delta l_{[010]} = 2.98\%$, 带隙值为 0.061 eV.

以上两种情况具有类似趋势, 分析可知在 (101) 面施加非对称双轴张应变依然将出现一系列间接直接带隙转变点, 其特征是: 一个方向张应变大于 3.44% 时, 另一个方向张应变阈值将小于 3.44%. 同样可以推论出, 随着固定于一个方向的张应变的增大, 沿其垂直方向的张应变阈值则会变小. 但是由于 $[010]$ 和 $[0\bar{1}1]$ 晶向晶格周期不同, 所以当分别固定 $[010]$ 和 $[\bar{1}01]$ 方向的应变后, 在其垂直方向张应变阈值也有所不同.

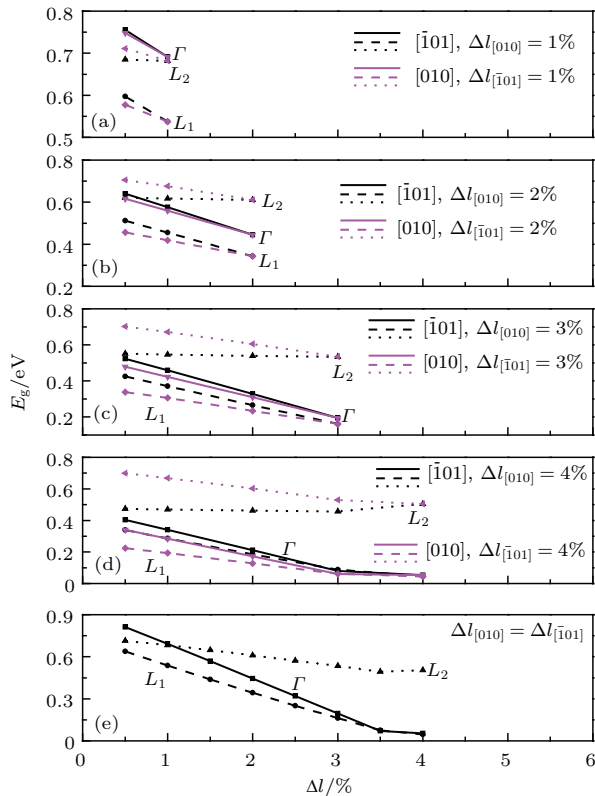


图 5 (网刊彩色) (101) 面施加非对称和对称双轴张应变带隙值与应变的关系, 其中实线表示 E_g^Γ , 虚线和点线分别表示 E_g^{L1} 和 E_g^{L2}

Fig. 5. (color online) The dependence of Band gap on strain for Ge under asymmetric and symmetric biaxial tensile strain parallel to (101) plane: solid line denotes E_g^Γ , dashed line and dot line denote E_g^{L1} and E_g^{L2} .

图 6 显示了在 (101) 面施加双轴张应变直接导带谷 Γ 谷与能量最低间接导带谷 L 谷的能量差值 ($E^\Gamma - E^L$) 的变化情况. 依然是 $E^\Gamma - E^L$ 为 0 时, 发生间接-直接带隙转变, 要使转变发生, 非对称双轴张应变两个方向的应变必须有一个大于 3.44%, 这与前面的分析结果一致. 如图 6 所示, 在 (101) 面施加对称双轴张应变时, 当两个方向上的应变都小于 3% 时, $E^\Gamma - E^L$ 呈下降趋势, 都大于 3% 时, $E^\Gamma - E^L$ 出现上升的趋势. 另外, 类似于 (001) 面, 对于对称双轴张应变和非对称双轴张应变转变点各个方向上的张应变阈值各不相同, 但是拉伸面面积变化 (ΔS_t) 阈值基本一致. 由表 3 分析 ΔS_t 可得到与沿 (001) 面双轴张应变一样的结论: 间接-直接带隙转变点可以通过非对称双轴张应变的组合方式来调节, 但是转变发生后材料的直接带隙值与 ΔS_t 成反比.

表 3 (101) 面双轴张应变间接-直接带隙转变点处 $[010]$ 和 $[\bar{1}01]$ 方向应变 ($\Delta l_{[010]t}$, $\Delta l_{[\bar{1}01]t}$), 带隙 (E_t) 和拉伸前后 (101) 拉伸面面积变化 (ΔS_t)

应变施加方式	$\Delta l_{[010]t}$, $\Delta l_{[\bar{1}01]t}$	E_t	ΔS_t
对称双轴张应变	3.44%, 3.44%	0.086 eV	7.00%
非对称双轴张应变	4.00%, 2.76%	0.112 eV	6.87%
	2.98%, 4.0%	0.061 eV	7.10%

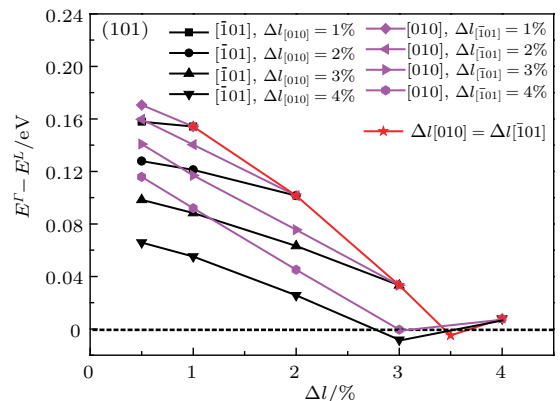


图 6 (网刊彩色) (101) 双轴张应变下 $E^\Gamma - E^L$ 与应变之间的关系

Fig. 6. (color online) The dependence of $E^\Gamma - E^L$ on strain for Ge under biaxial tensile strain parallel to (101) plane.

3.3 (111) 面非对称双轴张应变对带隙的影响

图 7(a)—(d) 显示了在 (111) 面施加非对称双轴张应变时直接带隙和间接带隙值的变化, 图 7(e) 为 (111) 面施加对称双轴张应变各带隙变化情况. 在 (111) 面施加双轴张应变, 导带 L 谷发生退简并, 对于对称双轴张应变, 间接带隙值有两个, E_g^{L1} 和 E_g^{L2} , 对于非对称双轴张应变间接带隙值有三个 E_g^{L1} , E_g^{L21} , 和 E_g^{L22} , 同样本文只需关注间接带隙值最小的 E_g^{L1} 与直接带隙 E_g^{Γ} 的变化情况. 由于施加非对称双轴张应变时, 晶面中 $[\bar{1}10]$ 和 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 两个晶向不等价, 所以也考虑两种情况.

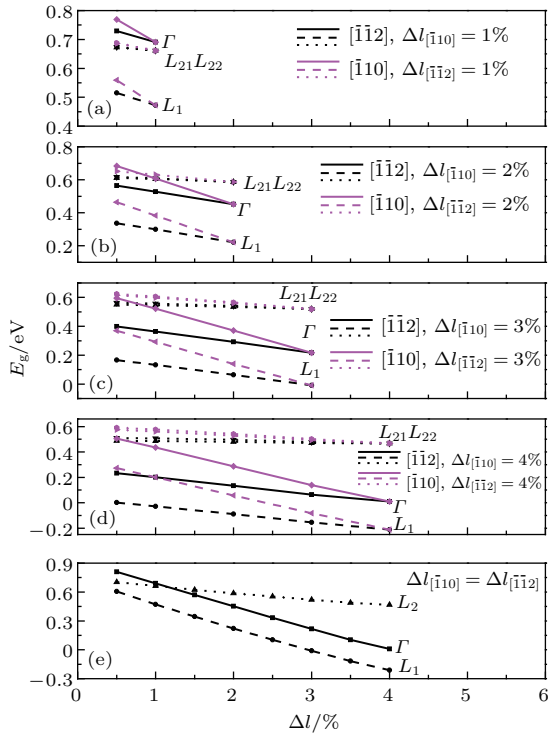


图 7 (网刊彩色) (111) 面施加非对称和对称双轴张应变带隙值与应变的关系, 其中实线表示 E_g^{Γ} , 虚线和点线分别表示 E_g^{L1} , E_g^{L2} (或 E_g^{L21} 和 E_g^{L22})

Fig. 7. (color online) The dependence of Band gap on strain for Ge under asymmetric and symmetric biaxial tensile strain parallel to (111) plane: solid line denotes E_g^{Γ} , dashed line and dot line denote E_g^{L1} , E_g^{L2} (or E_g^{L21} and E_g^{L22}).

第一种应变情况: $[\bar{1}10]$ 方向上应变固定, 逐渐增大 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向上的应变, 相应带隙如图 7(a)—(d) 黑线所示, 在 (111) 面施加该非对称双轴张应变与对称双轴张应变情况类似, Ge 直接带隙 (E_g^{Γ}) 和间接带隙 (E_g^{L1}) 随着应变的增大而下降, 但两者下降

速率几乎一致, 即 $L1$ 间接导带谷能量值始终在直接导带谷之下, 因此在 (111) 面施加该非对称双轴应变不能将 Ge 转变为直接带隙材料.

第二种应变情况: $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向上应变固定, 逐渐增大 $[\bar{1}10]$ 方向上应变, 相应带隙如图 7(a)—(d) 红线所示, 同样, 在 (111) 面施加该非对称双轴张应变与对称双轴张应变情况类似, 随着 $[\bar{1}10]$ 方向上应变增大, 直接带隙 (E_g^{Γ}) 和间接带隙 (E_g^{L1}) 下降速率也几乎一致, 因此在 (111) 面施加该非对称双轴应变也不能将 Ge 转变为直接带隙材料.

综上, 在 (111) 面无论施加非对称还是对称双轴张应变都不能将 Ge 转变为直接带隙材料.

图 8 给出了在 (111) 面施加双轴张应变直接导带谷 Γ 谷与能量最低间接导带谷 L 谷的能量差值 ($E^{\Gamma} - E^L$) 的变化情况. 依然是 $E^{\Gamma} - E^L$ 为 0 时, 发生间接-直接带隙转变, 然而由图 8 可知, 所有非对称和对称双轴张应变方式下, Ge 的 $E^{\Gamma} - E^L$ 保持水平趋势, 且都大于 0.20 eV, 因此都不能将 Ge 转变为直接带隙材料, 与之前的分析结果相一致.

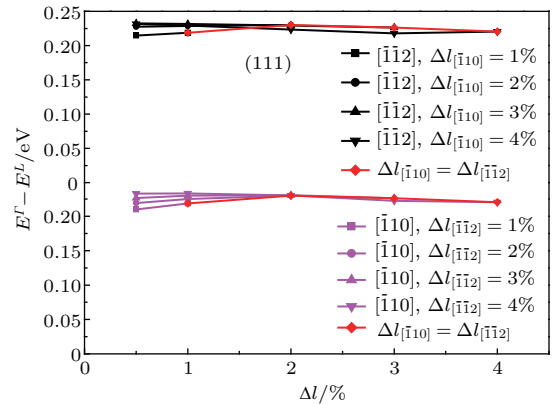


图 8 (网刊彩色) (111) 双轴张应变下 $E^{\Gamma} - E^L$ 与应变之间的关系

Fig. 8. (color online) The dependence of $E^{\Gamma} - E^L$ on strain for Ge under biaxial tensile strain parallel to (111) plane.

3.4 双轴张应变对导带和价带结构的影响

图 9 给出了无应变 Ge 以及沿 (001) 面施加 4% 的对称双轴张应变下 Ge 的能带结构. 从图中可以看出, 应变引起导带中 L 点和 Γ 点的相对能量位置发生改变; 施加 4% 的对称双轴张应变, 导带 Γ 点的能量已经低于 L 点的能量, 因此实现了 Ge 的间接-直接带隙转变. 对比分析应变对导带和价带结构的影响可知, 应变对导带影响仅会引起 L 点和 Γ

点相对能量的位置改变, 而对价带结构的影响则比较复杂.

为了研究不同张应变对价带结构的影响, 分别计算了沿(001)、(101)、(111)面双轴张应变下Ge的价带结构, 如图10所示. 由图10可见, 未施加应变的Ge价带由两条重空穴带和一条轻空穴带组成, 价带顶在 Γ 点, 为三度简并. 施加双轴张应变引起价带出现一定程度的退简并现象. 对于沿(001)面施加双轴张应变的情况下, 对称双轴张应变使得二度简并的重空穴带发生退简并, 一条重空穴带(HH1)上移, 另一条重空穴带(HH2)与轻空穴带(LH)在价带顶依然保持二度简并; 当施加非对称双轴张应变时, 除二度简并的重空穴带发生退简并外, HH2和LH在价带顶也发生退简并. 对于沿(101)面施加对称双轴张应变的情况下, 价带顶两条重空穴带发生退简并, 价带顶HH2和LH依然保持二度简并, 而HH1和HH2在[111]和[100]方向上随着动量增大劈裂程度逐渐减小; 当施加非对称双

轴张应变时, 在价带顶除了两条重空穴带发生退简并, HH2和LH也发生退简并, 但是 $\Delta l_{[010]} = 1\%$, $\Delta l_{[\bar{1}01]} = 0.5\%$ 与 $\Delta l_{[\bar{1}01]} = 1\%$, $\Delta l_{[010]} = 0.5\%$ 相比, 后者的两条重空穴带HH1和HH2在[111]方向

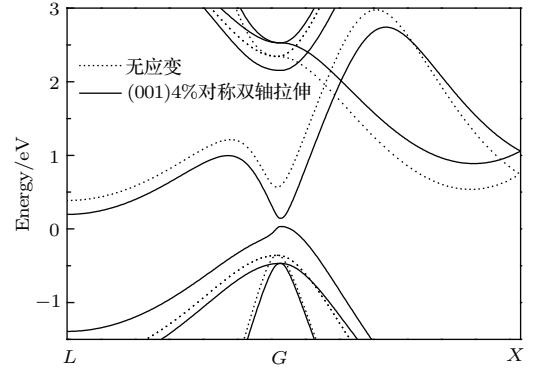


图9 无应变Ge以及沿(001)面施加4%的对称双轴张应变下Ge的能带结构

Fig. 9. Band structures of unstrained Ge and Ge with 4% symmetric biaxial tensile strain parallel to (001) plane.

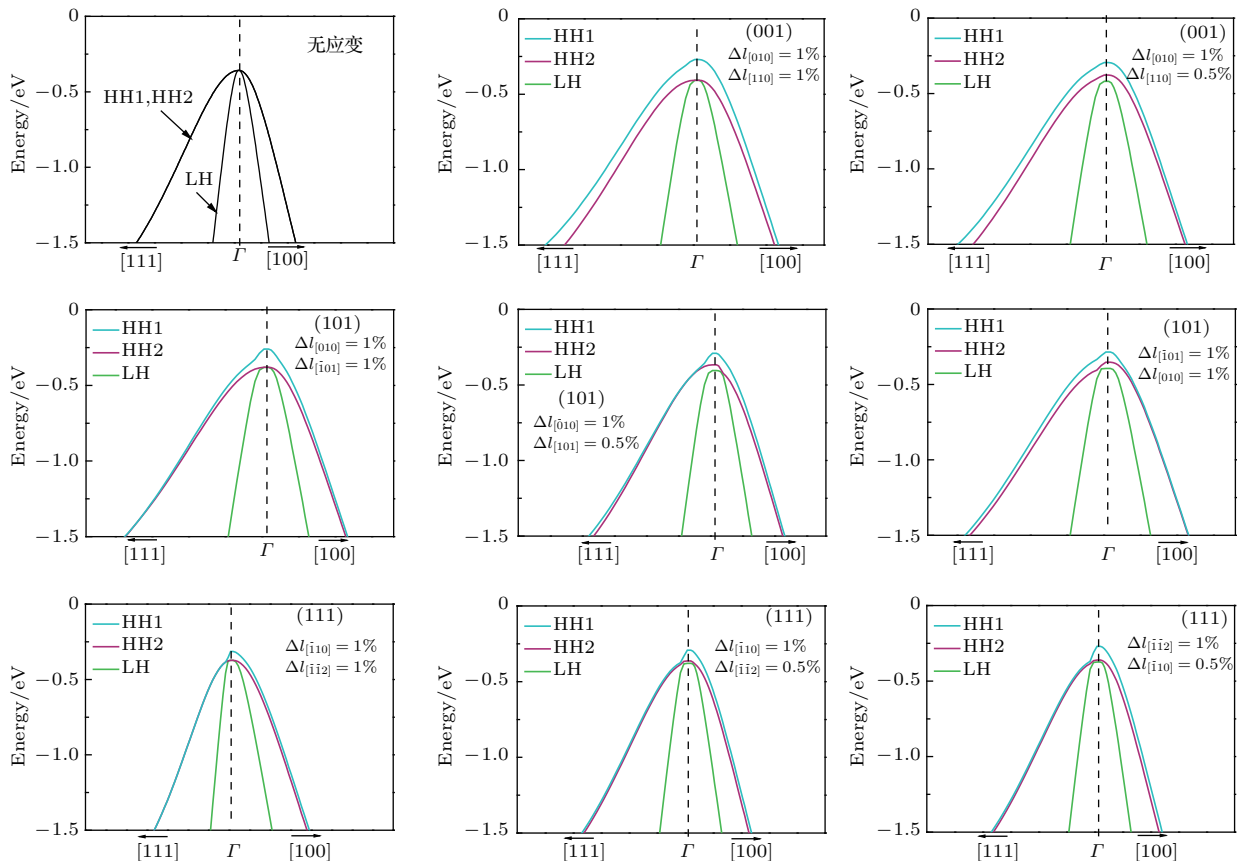


图10 (网刊彩色) 无应变Ge以及沿(001), (101), (111)面双轴张应变下Ge价带结构: HH1和HH2分表表示两条重空穴带, LH表示轻空穴带

Fig. 10. (color online) Valence band structures of unstrained Ge and Ge with biaxial tensile strain parallel to (001) plane, (101) plane, and (111) plane: HH1 and HH2 denote the two heavy hole bands and LH denotes the light hole band.

上的劈裂程度更大一些. 对于沿(111)面施加对称双轴张应变的情况下, 价带顶两条重空穴带发生退简并, HH2和LH在价带顶依然保持二度简并, 还发现虽然HH1和HH2在[100]方向上发生退简并, 但是在[111]方向上却保持简并状态; 当施加非对称双轴张应变时, HH2和LH并不发生进一步的退简并行为. 综上, 非对称双轴张应变比对称双轴张应变导致的价带退简并更明显: 对称双轴张应变一般只导致了重空穴带发生退简并, 而在(001)面和(101)面非对称双轴应变除了导致重空穴带发生退简并外, 还会引起轻空穴带和重空穴带在 Γ 点进一步退简并.

本文计算结果与以前GGA+ U 方法^[17]得到的结果一样: 对于无应变的情况下, Ge的LH, HH1和HH2处于简并状态; 对于对称双轴张应变HH1和HH2发生了劈裂现象, 而其中HH2则依然和LH保持简并. 这与考虑了自旋轨道耦合(SOC)的杂化泛函计算方法(HSE06)^[16]所得结果有明显差别: HSE06-SOC方法在无应变情况下, HH1和HH2并没有简并, 具有0.30 eV的能带劈裂, HH2和LH保持简并; 在对称双轴应变情况下, HH1和HH2劈裂继续增大, 而HH2和LH也开始退简并. 比较Yang等^[16]的HSE06-SOC方法对间接-带隙转变的结果可发现, 对沿着不同晶面施加双轴张应变引起转变的难易程度, 其结果与GGA+ U 方法一致; 但是HSE06-SOC所得转变应变阈值更低, 如(001)面需要2.3%, 转变点处的带隙值为0.53 eV, 而本文中GGA+ U 方法则需要2.91%, 转变点处带隙值为0.321 eV. 但是, 也应注意HSE06-SOC所得未拉伸Ge带隙值比实验值高0.106 eV, 而GGA+ U 方法所得结果与实验一致. 因此, 这两个方法计算间接-直接带隙转变点带隙必然有所差别.

3.5 非对称双轴张应变与应变Ge的制备

通过分析结果发现, 相比对称双轴张应变, 采用非对称双轴张应变并不能使间接-直接带隙转变更为高效. 从另一方面看, 非对称张应变的研究结果也说明间接-直接带隙转变对拉伸方式并不敏感, 只要拉伸面的张应变达到一定程度, 即使是非对称的拉伸也可以导致转变发生. 这说明应变Ge制备中应变施加方式允许多样化, 制备条件的容错率较大. 目前, 常用的应变锗制备方法主要有两种, 一是通过施加外部机械应力使柔性衬底上的Ge产生

应变, 二是在硅衬底上生长缓冲层(如, $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, $\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 等), 再沉积锗单晶, 引入应变. 对于柔性衬底上施加外部机械应力的制备方法, 非对称双轴张应变的研究结果提供了当对称拉伸没有得到精确控制情况下材料性质的偏差情况. 对于衬底缓冲层上通过晶格失配来引入应力的制备方法, 非对称双轴张应变的研究结果则揭示当衬底表面各个方向晶格周期不同时所制备应变Ge的电子结构性质. 总之, 研究非对称双轴张应变对应变Ge制备工艺的设计有着重要的意义.

4 结 论

本文采用第一性原理方法研究了晶面内各方向应变不相等的双轴张应变, 即非对称双轴张应变对Ge能带结构的影响, 具体计算了在(001), (101)和(111)面施加非对称双轴张应变对锗能带结构的影响, 给出了非对称双轴张应变条件下一些具有代表性的间接-直接带隙转变点所对应的应变值和带隙值, 最后还分析了对称和非对称双轴张应变对Ge价带电子结构的影响. 研究表明, 对于沿(001)面施加非对称双轴张应变, 只有某一个方向应变大于2.95%, 间接-直接带隙转变才可能发生; 对于沿(101)面施加非对称双轴张应变, 只有某一个方向应变大于3.44%, 间接-直接带隙转变才可能发生; 而沿着(111)面施加非对称双轴张应变, 不发生间接-直接带隙转变. 在(001)和(101)面, 间接-直接带隙转变点是可以非对称双轴张应变的组合方式来调节, 但是无论是施加非对称还是对称双轴张应变, 转变发生后材料的直接带隙值与拉伸面拉伸前后面积的变化(ΔS_t)成反比. 因此, 与对称双轴张应变类似, 比较非对称双轴张应变各种情况而言, 在(001)面施加非对称双轴张应变是实现Ge从间接-直接带隙转变的最易方式. 另外, 通过分析发现, 非对称双轴应变比对称双轴应变导致的价带退简并更明显, 对称双轴应变一般只导致了重空穴带发生退简并, 而对于沿(001)和(101)面施加非对称双轴张应变, 还会引起价带顶三个电子态全部退简并. 研究表明, 非对称双轴张应变也能引起间接-直接带隙转变, 而且转变点所对应的拉伸面应变阈值与对称双轴张应变较为接近; 间接-直接带隙转变对应变对称性与方向性并不敏感, 因此存在着多种张应力施加方式来制备直接带隙应变Ge.

参考文献

- [1] Soref R 2006 *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.* **12** 1678
- [2] Michel J, Liu J, Kimerling L C 2010 *Nature Photon.* **4** 527
- [3] Kasper E 2010 *Front. Optoelectron. China* **3** 143
- [4] Reed G T, Mashanovich G, Gardes F Y, Thomson D J 2010 *Nature Photon.* **4** 518
- [5] Sun X, Liu J, Kimerling L C, Michel J 2009 *Opt. Lett.* **34** 1198
- [6] Liu J, Sun X, Kimerling L C, Michel J 2009 *Opt. Lett.* **34** 1738
- [7] Jain J R, Hryciw A, Baer T M, Miller D A B, Brongersma M L, Howe R T 2012 *Nature Photon.* **6** 398
- [8] Huang W Q, Liu S R 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 972 (in Chinese) [黄伟其, 刘世荣 2005 物理学报 **54** 972]
- [9] Ma S Y, Qin G G, You L P, Wang Y Y 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1580 (in Chinese) [马书懿, 秦国刚, 尤力平, 王印月 2001 物理学报 **50** 1580]
- [10] Boucaud P, Kurdi M E, Ghrib A, Prost M, Kersauson M, Sauvage S, Aniel F, Checoury X, Beaudoin G, Largeau L, Sagnes I, Ndong G, Chaigneau M, Ossikovski R 2013 *Photon. Res.* **1** 102
- [11] Chen M J, Tsai C S, Wu M K 2006 *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** 6576
- [12] Sánchez-Pérez J R, Boztug C, Chen F, Sudradjat F F, Paskiewicz D M, Jacobson R B, Lagally M G, Paiella R 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108** 18893
- [13] Huo Y, Lin H, Chen R, Makarova M, Rong Y, Li M, Kamins T I, Vuckovic J, Harris J S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 011111
- [14] Hoshina Y, Iwasaki K, Yamada A, Konagai M 2009 *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** 04C125
- [15] Tahini H, Chroneos A, Grimes R W, Schwingenschlogl U, Dimoulas A 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 195802
- [16] Yang C H, Yu Z Y, Liu Y M, Lu P F, Gao T, Li M, Manzoor S 2013 *Phys. B: Condens. Matter* **427** 62
- [17] Liu L, Zhang M, Hu L, Di Z, Zhao S J 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 113105
- [18] Inaoka T, Furukawa T, Toma R, Yanagisawa S 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 105704
- [19] Dai X Y, Yang C, Song J J, Zhang H M, Hao Y, Zheng R C 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 237102 (in Chinese) [戴显英, 杨程, 宋建军, 张鹤鸣, 郝跃, 郑若川 2012 物理学报 **61** 237102]
- [20] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [21] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [22] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [23] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [24] Tahini H, Chroneos A, Grimes R W, Schwingenschlogl U, Bracht H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 072112
- [25] Tahini H, Chroneos A, Grimes R W, Schwingenschlogl U 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 162103
- [26] Hummer K, Harl J, Kresse G 2009 *Phys. Rev. B* **80** 115205
- [27] Kittel C (translated by Xiang J Z, Wu X H) 2012 *Introduction to Solid State Physics* (8th Ed.) (Beijing: Chemical Industry Press) p133 (in Chinese) [基泰尔 C 著 (项金钟, 吴兴惠译) 2012 固体物理导论第八版 (北京: 化学工业出版社) 第 133 页]

First-principle study of effect of asymmetric biaxial tensile strain on band structure of Germanium*

Dai Zhong-Hua Qian Yi-Chen Xie Yao-Ping[†] Hu Li-Juan Li Xiao-Di Ma Hai-Tao

(Key Laboratory for Microstructures and Institute of Materials, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

(Received 18 March 2017; revised manuscript received 5 June 2017)

Abstract

The strain engineering is an effective method to modulate the optical properties of germanium. The biaxial tensile strain has been extensively studied, most of the investigations focusing on biaxial tensile strain with equal in-plane strain at different crystal orientations, namely symmetric biaxial tensile strain. However, the effect of biaxial tensile strain with unequal in-plane strain at different crystal orientations, namely asymmetric biaxial tensile strain, has not been reported. In this paper, we systematically investigate the effect of asymmetric biaxial tensile strain on the band structure of Ge by using first-principle calculation.

We firstly calculate and analyze the dependence of band gap on strain for Ge with asymmetric biaxial tensile strain along three low Miller index planes, i.e., (001), (101) and (111). Then, we present the values of band gap and strain for some typical indirect-to-direct bandgap-transition-points under asymmetric biaxial tensile strain. Finally, we analyze the influence of biaxial tensile strain on the valance band structure. For the asymmetric biaxial tensile strain along the (001) plane, the indirect-to-direct band gap transition only occurs when the strain of one orientation is larger than 2.95%. For asymmetric biaxial tensile strain along the (101) plane, the indirect-to-direct band gap transition only occurs when the strain of one orientation is larger than 3.44%. Asymmetric biaxial tensile strain along the (111) plane cannot transform Ge into direct band gap material.

For asymmetric biaxial tensile strains along the (001) and (101) plane, the indirect-to-direct band gap transition points can be adjusted by changing the combination of in-plane strain at different crystal orientations. The value of bandgap of direct-band-gap Ge under biaxial tensile strain is inversely proportional to the area variation induced by application of strain. The asymmetric biaxial tensile strain along the (001) plane is the most effective to transform Ge into direct band gap material among the three types of biaxial strains, which are similar to the symmetric biaxial tensile strains.

In addition, the symmetric biaxial tensile strain will remove the three-fold degenerate states of valance band maximum, leading to a removal of the degeneracy between one heavy hole band and the light hole band. For biaxial tensile strain along the (001) and (101) plane, the asymmetric biaxial tensile strain could further remove the degeneracy between another heavy hole band and the light hole band.

Keywords: strained Ge, biaxial tensile strain, band structure, first-principle methods

PACS: 71.22.+i, 71.55.Cn, 78.55.-m, 78.60.Fi

DOI: [10.7498/aps.66.167101](https://doi.org/10.7498/aps.66.167101)

* Project supported by Science and Technology Commission of Shanghai Municipality, China (Grant No. 15ZR1416000), China Academy of Engineering Physics Joint Funds of National Natural Science Foundation (Grant No. U1530115) and the National Science Foundation of China (Grant No. 51301102)

[†] Corresponding author. E-mail: ypxie@shu.edu.cn