

GeSn 合金 Γ - L 谷间载流子输运与辐射复合的竞争机制*黄诗浩^{1)2)†} 李海林¹⁾²⁾ 毛承龙¹⁾²⁾ 孙钦钦¹⁾²⁾ 黎琼钰¹⁾²⁾ 谢灯¹⁾²⁾

1) (福建理工大学, 福建省汽车电子与电驱动技术重点实验室, 福州 350118)

2) (福建理工大学电子电气与物理学院, 福州 350118)

(2025 年 8 月 6 日收到; 2025 年 9 月 11 日收到修改稿)

GeSn 合金作为一种新型硅基光电材料, 因其带隙可调特性以及兼容硅基 CMOS 工艺等优点, 在红外光子学领域展现出显著的应用潜力. 尽管 GeSn 激光器在低温条件下的实验性能已得到初步验证, 但该器件的优化与实际应用仍面临着对材料特性的认识尚不充分等挑战. 本文针对 GeSn 合金在红外光子学应用中存在的载流子动力学机制不明等问题, 通过建立包含能带参数、非平衡态载流子输运和辐射复合的唯象理论模型, 系统研究了变温条件下热激发和声子辅助过程对 GeSn 合金直接带自发发射影响的机理. 研究表明, GeSn 合金 Γ_{CBM} 与 L_{CBM} 能谷间的载流子转移过程表现出显著的组分依赖性: 对于 Sn 组分小于 10% 的低组分 GeSn 合金, 温度诱导的 $L_{\text{CBM}} \rightarrow \Gamma_{\text{CBM}}$ 电子转移占主导, 导致直接带发光效率随着温度的升高而增强; 而在 Sn 组分在 10%—20% 的高组分 GeSn 合金中, $\Gamma_{\text{CBM}} \rightarrow L_{\text{CBM}}$ 的电子逃逸过程更为显著, 造成直接带发光效率随着温度的升高而降低. 改进型 Arrhenius 模型分析载流子谷间输运与辐射复合的竞争机制进一步表明, 热激发和声子辅助对 Γ_{CBM} 能谷电子注入或者逃逸均有促进作用, 是提升或者降低 GeSn 合金直接带隙辐射复合效率的关键因素. GeSn 合金自发发射谱的峰位红移主要源于带隙收缩效应; 同时声子辅助过程会降低载流子能量分布的离散性, 导致直接带发射谱线窄化效应明显. 量化研究结果进一步揭示了 GeSn 合金中载流子的热激发和声子辅助对直接带隙发光影响的机制, 可为其在红外光电器件中的性能调控提供理论参考.

关键词: GeSn 合金, 热激发, 声子辅助, 直接带发光

DOI: 10.7498/aps.75.20251050

CSTR: 32037.14.aps.75.20251050

1 引言

GeSn 合金作为硅基光电子领域的新型功能材料, 其技术价值源于 Sn 组分引入后引发的能带重构效应. 当 Sn 组分为 6%—10% 时, 合金实现间接带隙向直接带隙的转变, 进而提高直接带辐射复合效率, 解决传统硅基材料发光效率低的核心瓶颈^[1-5]. 同时, 由于该材料的外延生长工艺与硅基 CMOS 工艺相兼容^[6], 为硅基光电单片集成提供了可行性路径. 此外, 通过调节 Sn 组分, 其发光波长

可连续覆盖 2—5 μm 波段^[7], 这一光谱范围使得该材料在红外光电子学领域展现出诱人的应用潜力.

由于 GeSn 合金导带 Γ_{CBM} 与 L_{CBM} 能谷之间的能量差距较小 (Sn 组分为 0 时, 约为 140 meV), 在自发发射过程中, 温度引起的热激发过程为载流子在 L_{CBM} 与 Γ_{CBM} 谷间的迁移提供了克服能量障碍的基础条件^[8], 而声子辅助作用, 弥补了两能谷间电子动量的差异, 能促进谷间迁移并调控载流子分布.

近年来, 理论上基于能带结构演化的计算表明, L_{CBM} 与 Γ_{CBM} 谷间能量差随 Sn 组分的增加而逐渐减小, 为理解热激发迁移机制奠定了基础^[9].

* 福建省自然科学基金 (批准号: 2022J01950)、宁德市产学研合作项目 (批准号: 2023C008) 和福建理工大学科研启动基金 (批准号: GY-Z22074) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: haoshihuang@fjut.edu.cn

文献 [10,11] 揭示了 GeSn 合金材料随着温度升高使得更多的电子从 L_{CBM} 能谷热激发到 Γ_{CBM} , 从而提高直接带辐射复合概率. 文献 [12] 指出室温下, L_{CBM} 中的电子可通过吸收谷间光学声子, 跃迁到 Γ_{CBM} 能谷, 实现了电子动量差异补偿的效果, 从而显著提升 Γ_{CBM} 载流子的数量. 这些热激发或者声子辅助的载流子谷间迁移过程为理解 GeSn 合金直接带辐射复合的温度特性提供了理论依据.

在实验方面, 温度依赖的光致发光 (PL) 测量被广泛用于分析 GeSn 合金中自发发射强度随温度变化的行为. 文献 [13] 对 $\text{Ge}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}$ 薄膜的变温 PL 研究显示: 在 100—300 K 温区范围内, 直接带跃迁对应的 PL 强度随温度降低呈现单调递减趋势; 当温度降至 100 K 以下时, 直接带发光特征完全猝灭. 文献 [14] 对 Sn 组分 12% 的高组分 GeSn 样品进行稳态光致发光实验, 系统观察了不同温度下的 PL 响应. 结果发现, 随着温度升高, PL 强度呈现出明显下降趋势, 与低组分 GeSn 直接带发光特性完全相反. 文献 [15] 针对纯 Ge 材料建立了完善的声子辅助模型, 通过量化分析修正了不同声子模式对纯 Ge 材料直接带和间接带 PL 谱的贡献程度. 然而, 当前 GeSn 合金体系的研究存在两个显著局限: 1) 当前理论或实验研究无法准确预判不同 Sn 组分合金在宽温区的发光效率规律, 现有成果多集中于固定低组分或高组分 GeSn 合金的 PL 个案分析; 2) 尚未建立能带结构演化与热激发或声子辅助作用主导的辐射复合机制之间的定量对应关系.

针对以上问题, 本研究聚焦 GeSn 合金在红外光子学应用过程中亟待解决的载流子动力学机制问题, 通过构建能带结构参数化特征、非平衡态载流子输运方程及直接带辐射复合模型, 重点揭示变温环境中热激发效应与声子辅助协同作用对 GeSn 合金直接带隙自发辐射特性的调控规律. 该研究建立的唯象模型、采用的计算方法以及获得的定量数据, 为深入理解 GeSn 合金光电特性随温度变化的规律提供了重要的理论依据.

2 理论模型

2.1 能带参数化模型

对于 GeSn 合金, 通过 30 阶 $k\cdot p$ 微扰理论可计算其全空间的能带结构 [16]. 其中, 直接带隙 E_g

随 Sn 组分 x 、温度 T 的变化关系如下 [17,18]:

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

式中, $E_g(x, 0)$, $\alpha(x)$, $\beta(x)$ 分别为

$$\begin{aligned} E_g(x, 0) &= (2.871x^2 - 3.992x + 0.975) \text{ eV}, \\ \alpha(x) &= (9.914e^{-1.5x} \times 10^{-4}) \text{ eV/K}, \\ \beta(x) &= (236e^{4x}) \text{ K}. \end{aligned} \quad (2)$$

GeSn 合金的电子和空穴有效质量 m_e 和 m_h 可以通过 E - k 关系的抛物线性质拟合得到 [19]:

$$E_C(k) = E_C(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}, \quad (3)$$

$$E_V(k) = E_V(0) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h}, \quad (4)$$

式中 $E_C(k)$ 为导带电子能量, 可分为直接带 Γ_{CBM} 和间接带 L_{CBM} , 对应的有效质量分别为 m_{Γ_e} 和 m_{L_e} , $E_V(k)$ 表示价带电子能量. 同时通过 (5) 式定义约化有效质量 m_r :

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}. \quad (5)$$

2.2 非平衡态载流子输运模型

温度产生的热激发效应影响了 GeSn 合金电子在 Γ_{CBM} 和 L_{CBM} 之间的迁移, 进而改变了电子在两能谷之间的分布. 热激发过程中, Γ_{CBM} 和 L_{CBM} 能谷的电子浓度分别用 n_Γ 和 n_L 表示, 它们之和为导带电子总的浓度 n , 用公式表示为 [20,21]

$$n = n_\Gamma + n_L, \quad (6)$$

其中

$$n_\Gamma = \left[\frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_{\Gamma_e}k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \right] \times \left[\int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{1 + \exp(x - \xi + c\Delta E_{\Gamma L}/(k_B T))} \right], \quad (7)$$

$$n_L = \left[\frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_{L_e}k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \right] \left[\int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{1 + \exp(x - \xi)} \right], \quad (8)$$

式中, k_B 是玻尔兹曼常数, T 为温度, \hbar 是约化普朗克常数, $\Delta E_{\Gamma L}$ 是 Γ_{CBM} 与 L_{CBM} 的能量差值, $\xi = \frac{E_{\Gamma C} - E_C}{k_B T}$. E_C 和 E_V 分别表示间接带导带底和价带顶, 则导带电子、价带空穴的准费米能级 $E_{\Gamma C}$ 和 $E_{\Gamma V}$ 分别由费米-狄拉克函数 $f_C(E)$ 和 $f_V(E)$ 描述:

$$f_c(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_{FC}}{k_B T}\right)}, \quad (9)$$

$$f_v(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_{FV} - E}{k_B T}\right)}. \quad (10)$$

价带空穴浓度 p 用公式可表示为

$$p = \frac{1}{2\pi^2} \frac{(2k_B T m_h^*)^{2/3}}{\hbar^3} \int_0^\infty \frac{(x)^{1/2}}{1 + \exp\left(x - \frac{E_V - E_{FV}}{k_B T}\right)} dx. \quad (11)$$

考虑声子辅助作用后, 在谷间光学声子的作用下, 电子在 Γ_{CBM} 和 L_{CBM} 能谷间的分布情况可以用矩阵 (12) 式所示:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} n_\Gamma \\ n_L \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -R_{\Gamma L} & R_{L\Gamma} \\ R_{\Gamma L} & -R_{L\Gamma} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} n_\Gamma \\ n_L \end{bmatrix}. \quad (12)$$

矩阵中 $R_{\Gamma L}$ 和 $R_{L\Gamma}$ 分别是 Γ_{CBM} 到 L_{CBM} 和 L_{CBM} 到 Γ_{CBM} 的谷间光学声子散射率. 非平衡载流子在谷间声子辅助作用下, 经过 ps 量级的动态迁移最后趋于稳态平衡. 具体模型参数设置可参考课题组前期研究成果^[20]. 值得说明的是, 在 GeSn 合金能带结构中, 由于 Δ 能谷的导带底能量高于 Γ_{CBM} 和 L_{CBM} , 同时 Γ_{CBM} , L_{CBM} 和 Δ 三能谷之间的散射问题更加复杂, 本文计算中合理忽略了 Δ 能谷电子分布的影响, 更精确的理论模型需要考虑 Δ 能谷电子态的贡献.

2.3 辐射复合模型

在 GeSn 合金中, 自发辐射过程主要来源于导带电子与价带空穴的辐射复合, 其光子产生率可通过自发辐射率 $R_{sp}(\hbar\omega)$ 描述. 根据量子力学微扰理论, 自发辐射率可表示为^[22]

$$R_{sp}(\hbar\omega) = \frac{n_i \omega q^2}{\pi \hbar c^3 \varepsilon_0 m_0^2} \rho_{joint}(\hbar\omega - E_g) |\langle \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} \rangle|^2 f_c (1 - f_v), \quad (13)$$

其中 n_i 为折射率, ω 为辐射光子的角频率, q 为电子电荷, c 是真空中光速, ε_0 为真空介电常数, m_0 为自由电子质量, ρ_{joint} 为联合态密度, $\langle \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} \rangle$ 为动量矩阵. 由 (12) 式可知自发光发射跃迁率正比于导带电子占据概率 f_c 和价带空穴概率 $(1 - f_v)$ 的乘积, f_c 和 f_v 分别表示如下:

$$f_c = 1 / \left[1 + \exp\left(\frac{E_1 - E_{FC}}{k_B T}\right) \right], \quad (14)$$

$$f_v = 1 / \left[1 + \exp\left(\frac{E_2 - E_{FV}}{k_B T}\right) \right], \quad (15)$$

式中, 当导带能量为 E_1 的电子向价带能量为 E_2 的状态发生直接带辐射跃迁时, 其发射光子能量满足:

$$\hbar\omega = E_1 - E_2. \quad (16)$$

联合态密度 ρ_{joint} 可由以下表达式给出:

$$\rho_{joint}(\hbar\omega - E_g) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_r^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} (\hbar\omega - E_g)^{1/2}. \quad (17)$$

动量矩阵平方项可进一步近似为

$$|\langle \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} \rangle|^2 = \left(\frac{m_0}{m_{\Gamma e}} - 1\right) \frac{m_0 E_g (E_g + \Delta)}{6 \left(E_g + \frac{2}{3}\Delta\right)}, \quad (18)$$

其中 E_g 是直接带带隙宽度, Δ 是价带分裂能.

为获得总的自发辐射率 R_{sp} , 需对单位能量辐射率在允许的能量范围内进行积分, 得到

$$R_{sp} = \int_{\hbar\omega_{min}}^{\hbar\omega_{max}} R(\hbar\omega) d(\hbar\omega). \quad (19)$$

3 结果与讨论

热激发模型下, 注入载流子浓度为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时, GeSn 合金的直接带隙 ($\Gamma_{CBM} \rightarrow \Gamma_{VBM}$) 变温自发发射光谱如图 1 所示. 当 Sn 组分为 5% 时, GeSn 为间接带材料, 随着温度从 100 K 升高至 300 K, 自发发射光谱强度逐渐增强, 计算结果与 Qian 等^[8] 针对相同 Sn 组分样品在 100—300 K 温度下测量的 PL 数据具有良好的一致性; 当 Sn 组分为 15% 时, GeSn 为直接带材料, 随着温度升高, 其光谱强度逐渐减弱, 这一现象与 Wirths 等^[23] 在 Sn 组分为 12.6% 的样品中观测到的 PL 强度温度依赖性规律高度符合. 从图 1(a), (b) 中, 通过比较同一温度下, 直接带和间接带 GeSn 合金的自发发射谱强度可知, 间接带 GeSn 合金的 $\Gamma_{CBM} \rightarrow \Gamma_{VBM}$ 自发发射谱的强度显著低于直接带 GeSn 合金, 这是因为当注入载流子浓度均为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时, 间接带 GeSn 合金的间接带 L_{CBM} 占据了一定比例的载流子浓度, 因此其直接带 Γ_{CBM} 能谷载流子较少, 导致发光强度较低.

为系统揭示 GeSn 合金中 $\Gamma_{CBM} \rightarrow \Gamma_{VBM}$ 辐射复合动力学的组分与温度依赖特性, 本研究基于辐射复合模型, 计算了 Γ_{CBM} 能谷直接带发光强度随组分与温度变化的三维相图, 如图 2 所示.

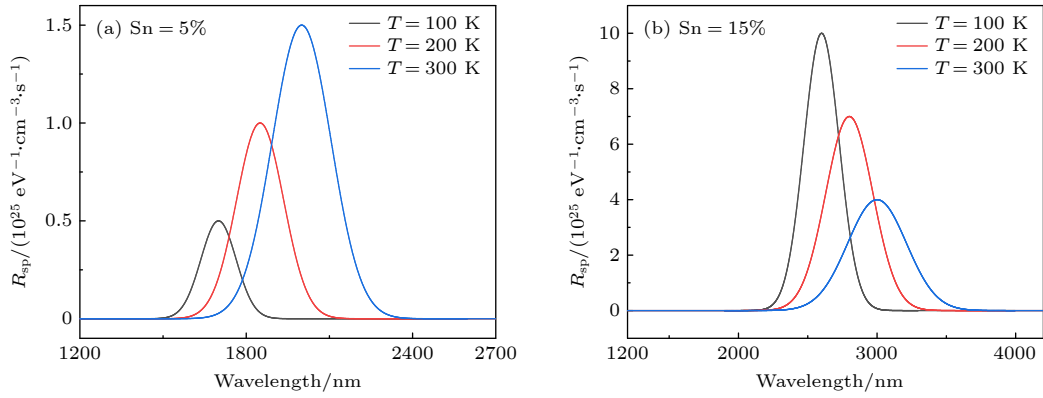


图 1 热激发模型下, 注入载流子浓度为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时, GeSn 合金的直接带隙 ($\Gamma_{\text{CBM}} \rightarrow \Gamma_{\text{VBM}}$) 变温自发发射光谱 (a) Sn 组分为 5%; (b) Sn 组分为 15%

Fig. 1. Temperature-dependent spontaneous emission spectra of GeSn alloys under thermal excitation model at an injected carrier concentration of $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$: (a) Sn content of 5%; (b) Sn content of 15%.

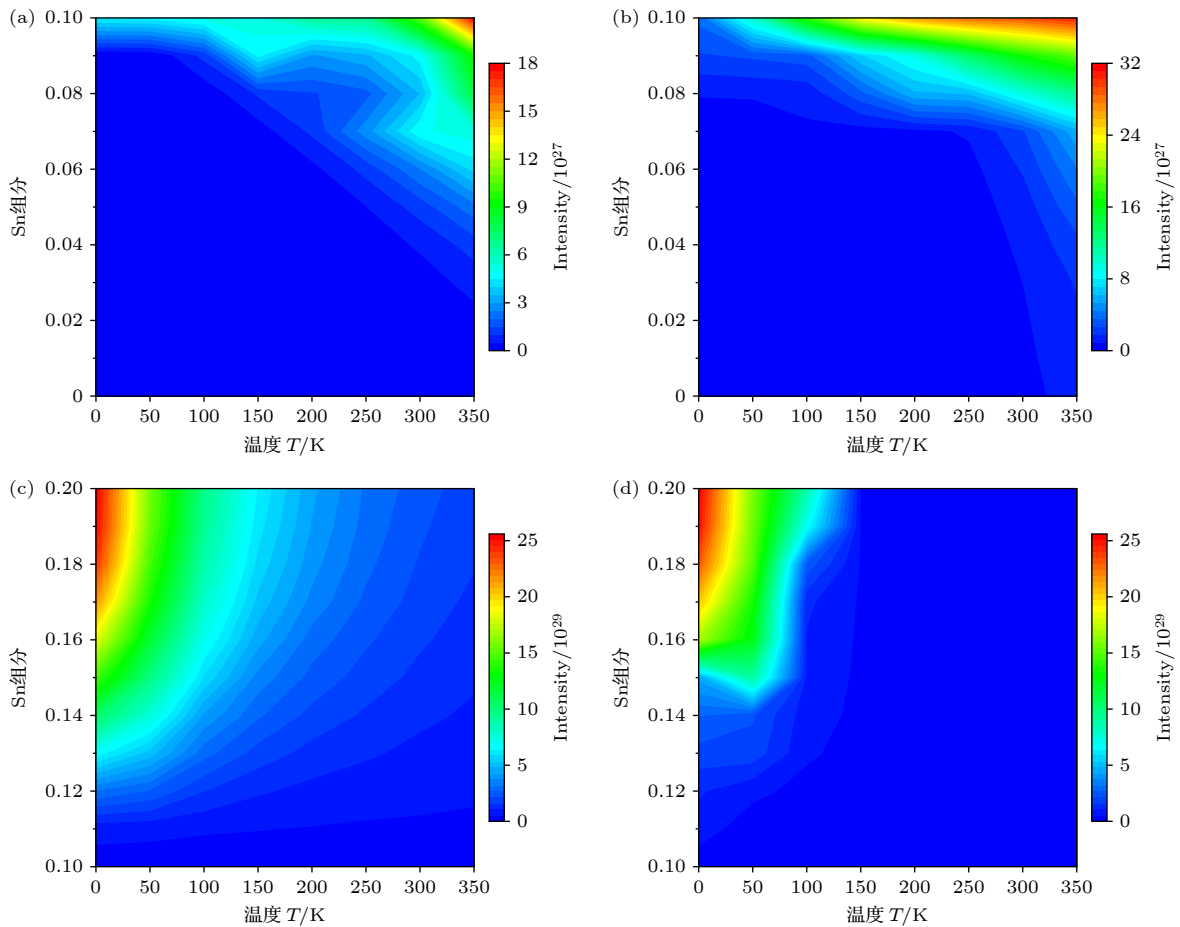


图 2 GeSn 合金直接带隙发光强度随组分与温度变化的三维相图 (a) 低组分 ($x = 0-10\%$) 热激发模型; (b) 低组分 ($x = 0-10\%$) 声子辅助模型; (c) 高组分 ($x = 10\%-20\%$) 热激发模型; (d) 高组分 ($x = 10\%-20\%$) 声子辅助模型

Fig. 2. Three-dimensional maps of direct bandgap emission intensity of GeSn alloys as a function of Sn content and temperature: (a) Thermal excitation model at low Sn content ($x = 0-10\%$); (b) phonon-assisted model at low Sn content ($x = 0-10\%$); (c) thermal excitation model at high Sn content ($x = 10\%-20\%$); (d) phonon-assisted model at high Sn content ($x = 10\%-20\%$).

对于 Sn 组分为 0—10% 的低组分 GeSn 合金, 图 2(a) 仅考虑热激发的模型计算结果表明, 在固定温度条件下, Sn 组分增加, 其直接带发光强度呈

现增强的趋势; 图 2(b) 考虑了 L_{CBM} 能谷中的载流子在声子辅助的作用下散射到 Γ_{CBM} 能谷过程, 计算结果表明, 固定温度下, 不仅低组分 GeSn 合金

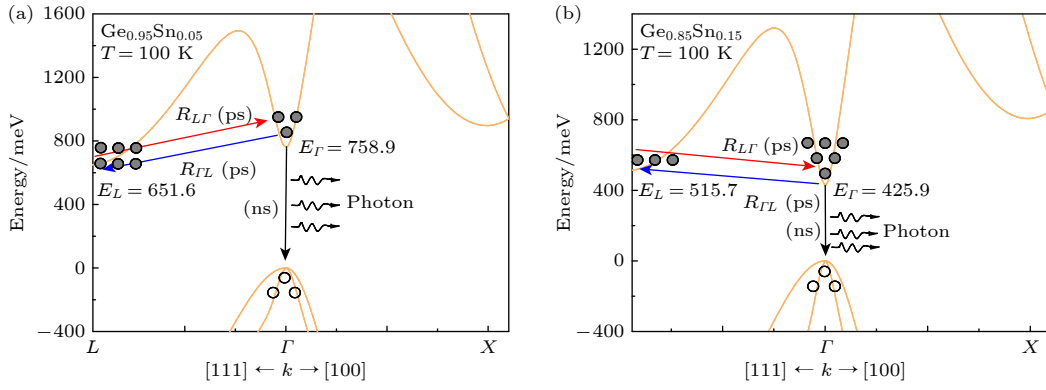


图 3 100 K 时不同 Sn 组分下的声子辅助模型辐射复合示意图 (a) Sn 组分为 5%; (b) Sn 组分为 15%

Fig. 3. Schematic diagram of phonon-assisted radiative recombination under different Sn compositions at 100 K: (a) 5% Sn composition; (b) 15% Sn composition.

的发光强度随着 Sn 组分的增加而增强, 而且声子的参与有利于 Γ_{CBM} 能谷占据更多的电子, 进而提高 GeSn 合金的直接带发光效率。

为直观展示声子辅助复合的物理过程, 图 3(a) 构建了间接带隙 $\text{Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$ 合金在 100 K 条件下的辐射复合模型. 图中红色/蓝色箭头 (ps 量级)^[20] 表示电子在谷间声子驱动下的跃迁路径; 黑色箭头 (ns 量级)^[24] 表示直接带辐射复合过程. 计算表明, 在固定 Sn 组分条件下, 温度升高导致直接带发光强度增强, 其物理本质在于热激发和声子辅助作用提高了电子占据直接带能谷的概率。

该理论预测与多项实验研究结果一致. 例如, Huang 等^[25] 对 Sn 含量为 3.1% 的 GeSn 合金在 200—400 K 温区进行的变温 PL 测试表明, PL 强度随温度升高呈单调递增特性. 此外, Huang 等^[26] 的室温 PL 实验进一步证实, 在低组分区间 ($x = 0.86\%—7.8\%$), PL 强度随 Sn 组分增加而增大. 上述实验与理论的一致性验证了温度和组分协同调控 GeSn 合金发光特性的物理机制。

对于 Sn 组分在 10%—20% 范围内的高组分 GeSn 合金, 图 2(c), (d) 的计算结果表明, 在固定温度条件下, 无论是基于热激发模型还是考虑声子辅助的复合模型, Γ_{CBM} 能谷直接带隙发光强度均随 Sn 组分增加而显著增大. 然而, 在固定 Sn 组分条件下, 随着温度升高, 直接带发光强度呈现明显衰减趋势, 这一现象与低组分 GeSn 合金的模拟结果形成鲜明对比. 如图 3(b) 直接带隙 $\text{Ge}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}$ 合金在 100 K 条件下的辐射复合模型所示, 其物理机制可归因于高组分下直接带隙 GeSn 合金的 L_{CBM} 能谷与 Γ_{CBM} 能谷之间的能量差. 温度升高时, 一

方面热激发使更多电子获得跨越 $L_{\text{CBM}}-\Gamma_{\text{CBM}}$ 的能量, 另一方面, 增加的谷间声子辅助模型进一步促进电子从 Γ_{CBM} 能谷向 L_{CBM} 能谷转移. 这两种机制的协同作用显著提高了载流子从 Γ_{CBM} 能谷向 L_{CBM} 能谷的逃逸概率, 从而降低了 Γ_{CBM} 能谷的辐射复合效率。

通过 GeSn 合金发光强度的三维相图分析, 可以清晰地观察到直接带隙发光强度随 Sn 组分和温度变化呈现的非线性响应特征. 这种依赖关系主要源于热激发和声子辅助两种竞争机制的协同作用. 为深入理解其物理本质, 本文系统考察自发射谱的 3 个关键特征参数: 一方面, 考察积分强度与温度的关系, 定量计算热激活能或者散射激活能与直接带辐射复合效率之间的关系; 另一方面, 考察光谱半高宽与温度的关系, 定量表征载流子辐射复合以及声子辅助的非辐射复合过程; 最后, 考察光谱峰位位移, 直接反映温度对 GeSn 合金带隙的影响作用。

在半导体材料特性研究中, Arrhenius 方程作为热激活过程的经典动力学描述, 为分析载流子谷间转移机制提供了重要的理论工具^[27]. 针对 GeSn 体系, 本文研究发现其能谷间载流子转移过程表现出显著的组分依赖性: 对于低组分 GeSn 合金, 温度诱导的 $L_{\text{CBM}} \rightarrow \Gamma_{\text{CBM}}$ 电子转移占主导, 导致直接带发光效率增强; 而在高组分 GeSn 合金中, $\Gamma_{\text{CBM}} \rightarrow L_{\text{CBM}}$ 的电子逃逸过程更为显著, 造成直接带发光效率降低. 为定量表征这些竞争性热激活过程, 本研究建立了改进型 Arrhenius 模型:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A \cdot e^{\pm E_a/kT}}, \quad (20)$$

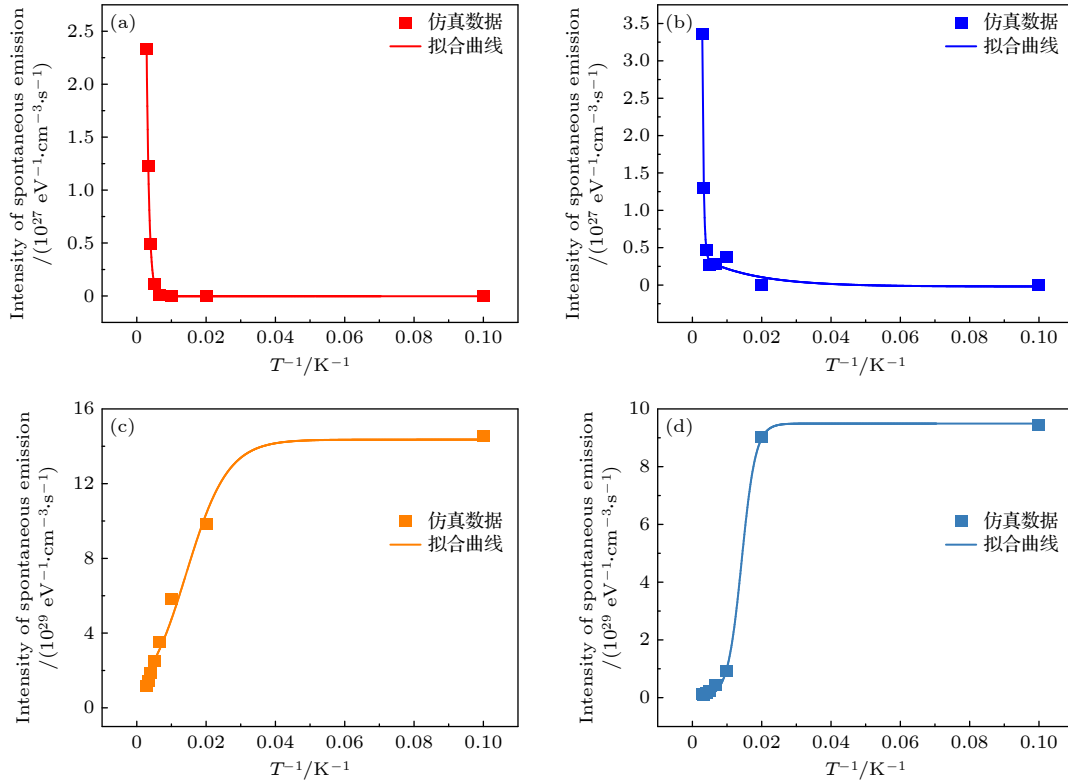


图4 利用改进型 Arrhenius 模型拟合的 GeSn 合金变温自发发射谱积分强度图 (a) 组分为 5%, 热激发模型; (b) 组分为 5%, 声子辅助模型; (c) 组分为 15%, 热激发模型; (d) 组分为 15%, 声子辅助模型

Fig. 4. Temperature-dependent integrated spontaneous emission intensity of GeSn alloys fitted with the modified Arrhenius model: (a) 5% Sn, thermal excitation model; (b) 5% Sn, phonon-assisted model; (c) 15% Sn, thermal excitation model; (d) 15% Sn, phonon-assisted model.

其中, I_0 为 0 K 时的积分强度, A 为经验增强因子, k 为玻尔兹曼常数, E_a 表示热激发或能谷散射激发所需的激活能, 正向 (+) 和反向 (-) 项分别对应直接带 Γ_{CBM} 能谷电子的谷间注入与逃逸机制. 图 4 所示的变温自发发射谱积分强度分析表明, 热激发模型与声子辅助模型仿真的数据 (实点) 与改进型 Arrhenius 模型拟合曲线 (实线) 高度吻合, 验证了改进型 Arrhenius 模型在定量解析 GeSn 合金热激活能及能谷散射激活能方面的有效性.

为系统研究散射机制在 GeSn 合金中的组分依赖性作用转变, 图 5 对比了热激发模型和声子辅助模型的激活能演变规律. 数据显示: 一方面, 给定 Sn 组分条件下, 两种模型的激活能差值较小, 表明热激发和声子辅助均能对 Γ_{CBM} 能谷电子注入或者逃逸具有促进作用, 是提升或降低辐射复合效率的关键因素; 另一方面, Sn 组分为 10% 是一个临界点, 当 Sn 组分接近于 10% 时, 由于 GeSn 合金中 $L_{\text{CBM}}-\Gamma_{\text{CBM}}$ 的能量差较小, 激活能体现最低, 电子更容易在 L_{CBM} 和 Γ_{CBM} 之间重新分配, 进而达到平衡状态. 此外, 激活能的变化趋势可进

一步揭示电子转移过程的主导类型: 在 Sn 含量较低的间接带隙区域, 较大的激活能反映了电子需要较高的能量才能从 L_{CBM} 谷注入 Γ_{CBM} , 进而增强直接带辐射发光; 而在 Sn 含量较高的直接带隙区域, 随着组分的增加, $L_{\text{CBM}}-\Gamma_{\text{CBM}}$ 的能量也增大,

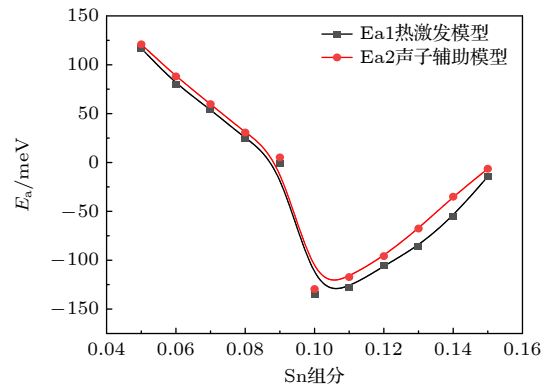


图 5 GeSn 材料在不同 Sn 含量下, 分别考虑热激发模型与声子辅助模型时提取的热激活能 (E_a) 随组分变化的趋势对比图

Fig. 5. Sn content dependence of extracted thermal activation energy (E_a) in GeSn alloys under thermal excitation and phonon-assisted models.

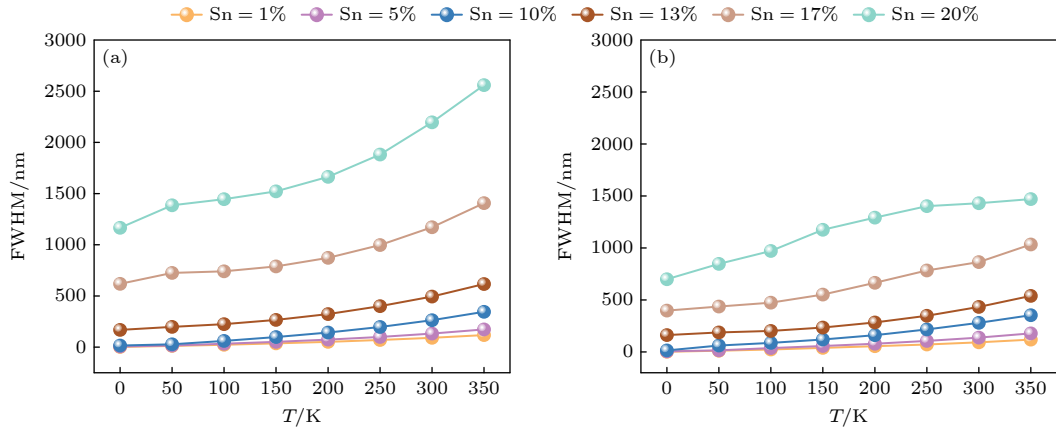


图 6 GeSn 合金自发发射谱半高宽随温度的变化趋势 (a) 热激发模型; (b) 声子辅助模型

Fig. 6. Temperature dependence of the full width at half maximum (FWHM) of spontaneous emission spectra of GeSn alloys: (a) Thermal excitation model; (b) phonon-assisted model.

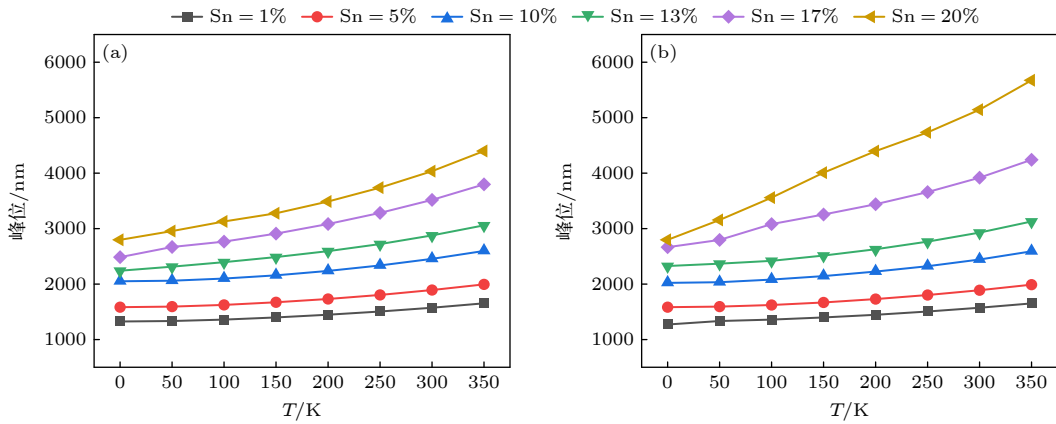


图 7 GeSn 合金自发发射谱峰位随温度的变化趋势 (a) 热激发模型; (b) 声子辅助模型

Fig. 7. Variation of emission peak energy with temperature for GeSn alloys under (a) thermal excitation and (b) phonon-assisted models.

表明电子需要更高的激活能才能逃逸出 Γ_{CBM} 能谷, 转向间接带, 进而削弱直接带发光效率。

图 6 为不同 Sn 组分 GeSn 合金自发发射谱的半高宽 (FWHM) 的温度演化特性。在热激发模型和声子辅助模型中, 所有组分的 FWHM 均随温度升高呈单调递增趋势, 且高组分 GeSn 合金的展宽显著大于低 Sn 组分的 GeSn 合金。这主要是因为温度升高或者 Sn 组分增加, GeSn 材料的带隙变窄, 导致电子-空穴复合的能量分布范围扩大, 直接增大了光谱的半高宽。同时, 在相同组分和温度条件下, 声子辅助模型的 FWHM 小于热激发模型, 这是因为声子参与过程通过选择性声子模式实现了载流子动量守恒的定向输运, 显著降低了载流子能量分布的离散性, 而这种声子辅助的谱线窄化效应在大于 200 K 时尤为显著。

图 7 为不同 Sn 组分下 GeSn 合金自发发射谱

的峰位随温度变化的趋势。在两种模型下, 均观察到峰位红移随温度升高和 Sn 组分增加而增强, 这直接源于材料带隙的变窄效应。同时对比两模型发现, 高组分 GeSn 合金, 在较高温度下, 声子辅助模型计算得到的峰位红移量显著大于热激发模型, 这是因为电子-声子耦合在高温下更易引发能带重整化, 导致额外的带隙收缩。

4 结 论

本文通过构建包含能带参数、非平衡载流子输运及辐射复合的理论模型, 系统揭示了热激发与声子辅助过程对 GeSn 合金变温自发发射机理的调控规律。与既往文献相比, 本研究系统地量化了热激发与声子辅助在载流子注入与逃逸这一双向竞争过程中的协同作用, 深化了对载流子动力学微观

图像的理解, 主要获得了以下结论. 1) 组分依赖的能谷载流子转移特性. 组分 $<10\%$ 的低组分 GeSn 合金, 温度诱导的 $L_{\text{CBM}} \rightarrow \Gamma_{\text{CBM}}$ 电子转移占主导, 直接带发光效率随温度升高而增强; 组分处于 $10\% - 20\%$ 区间的高组分 GeSn 合金, $\Gamma_{\text{CBM}} \rightarrow L_{\text{CBM}}$ 电子逃逸效应显著增强, 导致直接带发光效率随温度升高而降低. 2) 载流子运输与辐射复合的竞争机制. 改进型 Arrhenius 模型表明, 热激发与声子辅助对 Γ_{CBM} 电子注入或者逃逸具有双向调控作用; 低组分合金中, 相比于热激发模型, 声子辅助作用会促进电子从 L_{CBM} 注入 Γ_{CBM} , 进而促进直接带辐射复合; 高组分合金中, 声子辅助作用会进一步驱动电子从 Γ_{CBM} 逃逸至 L_{CBM} , 成为限制 GeSn 合金直接带发光效率的关键因素. 3) 声子辅助过程对发光峰位和半高宽的影响. GeSn 合金自发发射谱的峰位随温度升高和 Sn 组分增加而红移, 主要是因为带隙的收缩; 声子参与过程会降低载流子能量分布的离散性, 进而使得自发发射谱谱线窄化效应明显. 上述研究不仅通过量化分析深化了对 GeSn 合金自发辐射机制的理解, 同时为该材料在光电探测器、激光器等器件中的能带结构设计 with 发光效率调控提供了重要的理论支撑.

参考文献

- [1] Chang G E, Yu S Q, Liu J, Cheng H H, Soref R A, Sun G 2022 *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.* **28** 3800611
- [2] Giunto A, Morral A F I 2024 *Appl. Phys. Rev.* **11** 41333
- [3] An S, Park H, Kim M 2023 *J. Mater. Chem. C* **11** 2430
- [4] Miao Y H, Wang G L, Kong Z Z, Xu B Q, Zhao X W, Luo X, Lin H X, Dong Y, Lu B, Dong L P, Zhou J R, Liu J B, Radamson H H 2021 *Nanomaterials* **11** 2556
- [5] Reboud V, Gassenq A, Pauc N, Aubin J, Milord L, Thai Q M, Bertrand M, Guillo K, Rouchon D, Rothman J, Zabel T, Armand P F, Sigg H, Chelnokov A, Hartmann J M, Calvo V 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 92101
- [6] Ghosh S, Bansal R, Sun G, Soref R A, Cheng H H, Chang G E 2022 *Sensors* **22** 3978
- [7] Huang Y P, Wu B R, Ghosh S, Jheng Y T, Ho Y L, Wu Y J, Wisessint A, Kim M, Chang G E 2024 *Opt. Express* **32** 39560
- [8] Qian L, Fan W J, Tan C S, Zhang D H 2017 *Opt. Mater. Express* **7** 800
- [9] Liu J F 2014 *Photonics* **1** 162
- [10] Sun X, Liu J, Kimerling L C, Michel J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 011911
- [11] Du W, Ghetmiri S A, Conley B R, Mosleh A, Nazzal A, Soref R A, Sun G, Tolle J, Margetis J, Naseem H A, Yu S Q 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 51104
- [12] Huang S H, Zheng Q Q, Xie W M, Lin J Y, Huang W, Li C, Qi D F 2018 *J. Phys. : Condens. Matter.* **30** 465701
- [13] Ryu M Y, Harris T R, Yeo Y K, Beeler R T, Kouvetakis J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 171908
- [14] Julsgaard B, Von D, Tidemand L P, Pedersen C, Ikonik Z, Buca D 2020 *Photonics Res.* **8** 788
- [15] Menéndez J, Poweleit C D, Tilton S E 2020 *Phys. Rev. B* **101** 195204
- [16] Wu S S, Huang S H, Qian J H, Huang W, Lin G Y, Cheng S Y, Li C 2025 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **58** 135308
- [17] Viña L, Logothetidis S, Cardona M 1984 *Phys. Rev. B* **30** 1979
- [18] Bertrand M, Thai Q, Chrétien J, Pauc N, Aubin J, Milord L, Gassenq A, Hartmann J, Chelnokov A, Calvo V, Reboud V 2019 *Annal. Phys.* **531** 1800396
- [19] Hong H Y, Zhang L, Qian K, An Y Y, Li C, Li J, Chen S Y, Huang W, Wang J Y, Zhang S H 2021 *Opt. Express* **29** 441
- [20] Huang S H, Li J P, Li H L, Lu X X, Sun Q Q, Xie D 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 36101 (in Chinese) [黄诗浩, 李佳鹏, 李海林, 卢旭星, 孙钦钦, 谢灯 2025 物理学报 **74** 36101]
- [21] Huang S H, Li C, Chen C Z, Zheng Y Y, Lai H K, Chen S Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 36202 (in Chinese) [黄诗浩, 李成, 陈城钊, 郑元宇, 赖虹凯, 陈松岩 2012 物理学报 **61** 36202]
- [22] Chuang S L 2009 *Physics of Photonic Devices 2nd ed* (Hoboken, N. J: John Wiley & Sons) p347
- [23] 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 2015 *Nat. Photonics* **9** 88
- [24] Ghosh S, Sun G, Yu S Q, Chang G E 2025 *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.* **31** 1
- [25] Huang B J, Chang C Y, Hsieh Y D, Soref R A, Sun G, Cheng H H, Chang G E 2019 *ACS Photonics* **6** 1931
- [26] Huang Q X, Liu X Q, Zheng J, Yang Y Z, Zhang D D, Pang Y Q, Cui J L, Liu Z, Zuo Y H, Cheng B W 2023 *J. Lumin.* **255** 119623
- [27] Fang Y T, Wang L, Sun Q L, Lu T P, Deng Z, Ma Z G, Jiang Y, Jia H Q, Wang W X, Zhou J M, Chen H 2015 *Sci. Rep.* **5** 12718

Competitive mechanism of Γ - L intervalley carrier transport and direct gap radiative recombination in GeSn alloys*

HUANG Shihao^{1)2)†} LI Hailin¹⁾²⁾ MAO Chenglong¹⁾²⁾ SUN Qinqin¹⁾²⁾
LI Qiongyu¹⁾²⁾ XIE Deng¹⁾²⁾

1) (*Fujian Key Laboratory of Automotive Electronics and Electric Drive, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China*)

2) (*School of Electronics, Electrical Engineering and Physics, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China*)

(Received 6 August 2025; revised manuscript received 11 September 2025)

Abstract

GeSn alloy, as a novel silicon-based optoelectronic material, exhibits significant application potential in the field of infrared photonics due to its tunable bandgap properties and compatibility with silicon-based CMOS processes. Although the experimental performance of GeSn laser under low-temperature conditions has been preliminarily validated, the optimization and practical application of this device still face challenges such as insufficient understanding of material properties. This work addresses issues such as the unclear carrier dynamics mechanisms in GeSn alloy applications in infrared photonics. A theoretical model integrating band parameters, non-equilibrium carrier transport, and radiative recombination is proposed to systematically investigate the mechanism by which thermal excitation and phonon-assisted processes influence the direct-band spontaneous emission in GeSn alloys under variable temperature conditions. The results indicate that the carrier transfer process between the Γ_{CBM} and L_{CBM} energy bands of GeSn alloy exhibits significant composition dependence: for low-Sn-content GeSn alloy with Sn content below 10%, temperature-induced $L_{\text{CBM}} \rightarrow \Gamma_{\text{CBM}}$ electron transfer dominates, leading to an increase in direct band emission efficiency with temperature rising, whereas in high-Sn-content GeSn alloys with Sn content between 10% and 20%, the $\Gamma_{\text{CBM}} \rightarrow L_{\text{CBM}}$ electron escape process is more pronounced, resulting in a decrease in direct band emission efficiency with the increase of temperature. A modified Arrhenius model of the carrier dynamics competition further indicates that thermal excitation and phonon scattering synergistically regulate electron transfer between Γ_{CBM} and L_{CBM} . The analysis based on the modified Arrhenius model further indicates that both thermal excitation and phonon-assisted processes promote the injection and escape of electrons in the Γ_{CBM} valley, acting as key factors in modulating the radiative recombination efficiency at the direct bandgap of GeSn alloy. The red shift of the peak position in the spontaneous emission spectrum of GeSn alloy is mainly due to the bandgap contraction effect; At the same time, phonon-assisted processes reduce the dispersion of carrier energy distribution, leading to a pronounced narrowing effect in the direct band emission spectrum. The quantitative findings further elucidate the mechanism by which thermal excitation and phonon-assisted processes influence the direct bandgap luminescence of GeSn alloy, providing theoretical guidance for the performance regulation of infrared optoelectronic devices.

Keywords: GeSn alloys, thermal excitation, phonon assisted, direct band emission

DOI: [10.7498/aps.75.20251050](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251050)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251050](https://cstr.net/urn:cnki:sicp:32037.14.aps.75.20251050)

* Project supported by the Natural Science Foundation of Fujian Province, China (Grant No. 2022J01950), the Industry-University-Research Cooperation Project of Ningde Science and Technology Bureau, China (Grant No. 2023C008), and the Startup Foundation of Fujian University of Technology, China (Grant No. GY-Z22074).

† Corresponding author. E-mail: haoshihuang@fjut.edu.cn