

КВАЗИКЛАССИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СУЖЕНИЯ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ КРЕМНИЯ ПРИ СИЛЬНОМ ЛЕГИРОВАНИИ

© Н. А. Поклонский, А. И. Сягло, Ф. Н. Боровик

Белорусский государственный университет,

220050 Минск, Белоруссия

(Получена 5 апреля 1995 г. Принята к печати 10 ноября 1995 г.)

С учетом хвоста плотности состояний основных носителей заряда показано, что сужение запрещенной зоны ΔE_g равно кулоновской энергии взаимодействия электрона и дырки на расстоянии $(4/3)\lambda$, где λ — длина экранирования электростатического поля. В условиях, когда среднеквадратичная флуктуация потенциальной энергии в слабо компенсированном полупроводнике много больше тепловой энергии, получена аппроксимация $\Delta E_g/E_B = 2.9(a_B N^{1/3})^{0.77}$, где E_B, a_B — боровские энергия и радиус определяются диэлектрической проницаемостью кристаллической решетки и эффективной массой плотности состояний основных носителей заряда, N — концентрация легирующей примеси. Расчеты согласуются с определенными по фотолюминесценции значениями ΔE_g для n -Si, p -Si, p -GaAs и p -GaSb в диапазоне $0.05 \leq a_B N^{1/3} \leq 1$.

1. Влияние легирования на ширину запрещенной энергетической зоны E_g учитывается при разработке полупроводниковых приборов [1], в частности кремниевых солнечных элементов нового типа [2]. Считается [3], что наиболее прямой метод измерения сужения зоны ΔE_g — фотолюминесценция кристаллов. В работах [4,5] ΔE_g рассчитывается из одноэлектронного уравнения Шредингера для кристалла с примесными атомами. В работах [6–9] сужение запрещенной зоны определяется суммой сдвигов краев зоны проводимости и валентной зоны из-за взаимодействия носителей зарядов между собой и с примесями. Однако результаты [4–7] получены с использованием подгоночных параметров. В более простых моделях [10,11] сужение зоны связывают с экранированием основными носителями заряда взаимодействия электрона с дыркой непосредственно перед актом их рекомбинации. При этом полагается, что плотность состояний носителей заряда в зоне разрешенных энергий $g(E) \sim E^{1/2}$.

Цель работы — расчет ΔE_g в сильно легированном кристаллическом кремнии при учете хвоста плотности состояний основных носителей заряда.

2. Рассмотрим кристаллический n -Si, содержащий в единице объема n электронов проводимости, N водородоподобных доноров и cN акцепторов. По оценке [12], полная ионизация водородоподобных доноров в кремнии наступает даже при $T = 0$ и $c \leq 1$, когда $N > 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Это соответствует эксперименту для Si:P [13], когда при сильном легировании $n \rightarrow (1 - c)N$.

Средняя концентрация электронов в зоне проводимости с учетом гауссова распределения флуктуаций их потенциальной энергии [14] равна

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} g(E)f(E)dE = (1 - c)N, \quad (1)$$

где одноэлектронная плотность состояний

$$g(E) = \frac{2^{1/2} m_d^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \frac{1}{W(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^E (E - u)^{1/2} \exp\left(-\frac{u^2}{2W^2} du\right),$$

m_d — эффективная масса плотности состояний электронов в зоне проводимости, $f(E) = 1/\{1 + \exp[(E - E_F)/k_B T]\}$, E_F — энергия Ферми, $k_B T$ — тепловая энергия; E_F и E отсчитываются от среднего по кристаллу значения потенциальной энергии электрона $\langle u \rangle = 0$. Согласно известной модели [14], среднеквадратичная флуктуация W при учете взаимодействия электрона со всеми зарядами кристалла равна

$$W = W_1 = \frac{e^2}{\varepsilon} \left(\frac{\lambda N}{4\pi}\right)^{1/2}, \quad (2)$$

где ε — статическая диэлектрическая проницаемость кристаллической решетки, λ — длина экранирования электростатического поля [15]:

$$\lambda^{-2} = \frac{e^2}{\varepsilon k_B T} \int_{-\infty}^{+\infty} g(E)f(E)[1 - f(E)]dE; \quad (3)$$

при $W \rightarrow 0$ и $E_F \gg k_B T$ из (3) следует $\lambda \rightarrow \lambda_{TF} = (2\varepsilon E_F/3e^2 n)^{1/2}$, где λ_{TF} — длина экранирования Томаса-Ферми.

При получении (2) полагалось, что энергия взаимодействия электрона с точечным зарядом $\pm e$ равна

$$e\varphi(r) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right), \quad (4)$$

а вероятность нахождения в шаровом слое с радиусами $r, r + dr$ вокруг электрона одной точечной заряженной частицы равна $4\pi r^2 dr(n + N + cN)$. Заметим, что только линейное приближение (4) при решении уравнения Пуассона $\Delta\varphi = -\rho(\varphi)/\varepsilon$ для среднего значения потенциала $\varphi(r)$ точечного заряда, окруженного экранирующими зарядами с

плотностью $\rho(\varphi) = -\varepsilon\varphi/\lambda^2$, совместимо с наличием флуктуаций концентрации заряженных частиц в его окрестности [15,16].

При учете чисто кулоновского взаимодействия электрона только с одним ближайшим точечным зарядом

$$W = W_2 = \left(\sum_{j=1}^3 \int_0^{\infty} P_j U_j^2 dr \right)^{1/2} \approx 1.64 \frac{e^2}{4\pi\varepsilon} \left(\frac{8\pi}{3} N \right)^{1/3}, \quad (5)$$

где $P_j dr = 4\pi r^2 C_j \exp[-(8\pi/3)r^3 N] dr$ — пуассоновская вероятность того, что ближайший к электрону заряд расположен на расстоянии от r до $r + dr$; $\sum_{j=1}^3 C_j = n + cN + N = 2N$ — концентрация всех заряженных частиц в кристалле; $|U_j(r)| = e^2/4\pi\varepsilon r$ — модуль кулоновской энергии взаимодействия электрона с ближайшим зарядом; $\sum_{j=1}^3 \int_0^{\infty} P_j U_j dr = 0$.

3. Рассмотрим изменение ширины запрещенной зоны сильно легированного n -Si из-за влияния вырожденной плазмы электронов проводимости и неподвижных ионов примеси на акт электронно-дырочной рекомбинации. Считаем, что дырка успевает собрать вокруг себя экранирующее облако электронов (при $n \approx 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $\sigma \approx 3 \cdot 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ время жизни дырки $\tau \approx 5 \cdot 10^{-9} \text{ с}$ [17] много больше времени максвелловской релаксации $\varepsilon/\sigma \approx 3 \cdot 10^{-15} \text{ с}$).

Сужение запрещенной энергетической зоны $\Delta E_g^{(np)}$, следуя схеме расчета [1,18,10], полагается равным сумме энергии взаимодействия дырки с экранирующим ее облаком электронов $E_1 = -e^2/4\pi\varepsilon\lambda$ и энергии взаимодействия электронов облака (с объемной плотностью $-\varepsilon\varphi/\lambda^2$ и суммарным зарядом, равным $-e$) между собой $E_2 = e^2/16\pi\varepsilon\lambda$, так что

$$\Delta E_g^{(np)} = E_{g0} - E_g = -(E_1 + E_2) = \frac{3e^2}{16\pi\varepsilon\lambda}, \quad (6)$$

где E_{g0} — ширина запрещенной зоны нелегированного кристалла (по определению [11] — при $\lambda \rightarrow \infty$). Здесь отметим, что $\Delta E_g^{(np)}$ можно трактовать как полную электростатическую энергию «плазменного экситона».

4. Рассмотрим сужение запрещенной зоны по модели [8,9], в которой величина $E_{g0} - E_g$ полагается равной сумме сдвигов края зоны проводимости в результате корреляционного $\Delta E_g^{(\text{cor})}$ и обменного $\Delta E_g^{(\text{exc})}$ взаимодействий:

$$\Delta E_g^{(b)} = E_{g0} - E_g = \Delta E_g^{(\text{cor})} + \Delta E_g^{(\text{exc})}. \quad (7)$$

Согласно [8,9], корреляционное сужение зоны равно

$$\Delta E_g^{(\text{cor})} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon\lambda}, \quad (8)$$

что можно интерпретировать как энергию связи «плазменного полярона».

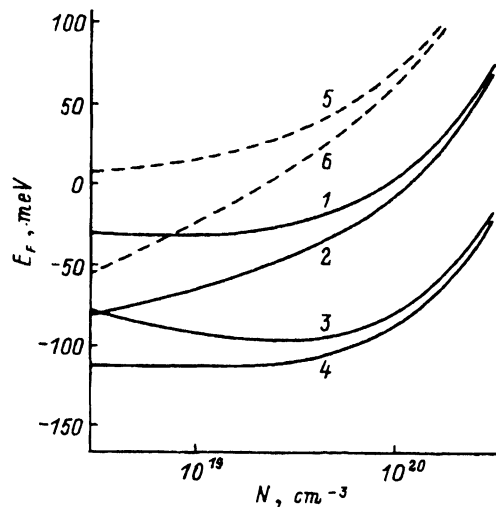


Рис. 1. Расчет E_F для n -Si на основе выражения (1) при $c = 0.01$. Значения W равны для: 1, 2 — W_1 ; 3, 4 — W_2 ; 5, 6 — 0. Температура T , К: 1, 3, 5 — 20; 2, 4, 6 — 300.

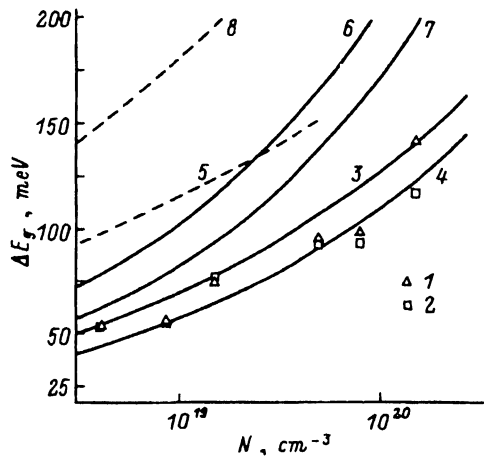


Рис. 2. Измеренная [22] зависимость сужения запрещенной зоны n -Si при $T = 20$ К (1) и 300 К (2) от концентрации доноров N . Расчеты сдвигов величины запрещенной зоны при $T = 20$ К: 3-5 — $\Delta E_g^{(n,p)}$ на основе (6), 6-8 — $\Delta E_g^{(b)}$ на основе (7). При расчетах принимались значения W : 3, 6 — W_1 , 4, 7 — W_2 , 5, 8 — 0.

Сдвиг дна зоны проводимости из-за обменного взаимодействия электронов составляет внутри одной долины в приближении плоских волн [19]

$$\Delta E_g^{(exc)} = \frac{e^2}{2\pi^2\epsilon} \langle k_F \rangle, \quad (9)$$

где среднее по кристаллу значение фермиевского волнового вектора электрона $k_F = [2m(E_F - U)]^{1/2}/\hbar$ с локальной кинетической энергией $E_F - U$ и эффективной массой m в одной долине равно

$$\langle k_F \rangle = \frac{(2m)^{1/2}}{\hbar} \frac{1}{W(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{E_F} (E_F - u)^{1/2} \exp\left(-\frac{u^2}{2W^2}\right) du.$$

Отметим, что значение обменной энергии, усредненное по зоне проводимости с плотностью состояний $g(E) \sim E^{1/2}$ (которое использовалось в [9]), в 8/3 раз меньше обменной энергии электрона на дне зоны проводимости (9).

5. На рис. 1 изображены найденные из выражения (1) с учетом (2)-(5) значения E_F для n -Si со степенью компенсации $c = 0.01$ при $T = 20$ К (кривые 1 и 3) и $T = 300$ К (кривые 2 и 4); для кривых 1, 2 величина $W = W_1$; для 3, 4 — $W = W_2$. Кривые 5, 6 рассчитаны при $W = 0$. Принимались значения $m_d/m_e = 1.08$ и $\epsilon/\epsilon_0 = 11.47$, где m_e — масса свободного электрона, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная. Из (1)-(5)

следует, что для $W \gg k_B T$ с $c < 0.1$ уровень протекания $E \approx -W$ [20] в n -Si расположен ниже уровня Ферми при $N > 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ($W = W_1$) и при $N > 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($W = W_2$).

Сужение зоны рассчитывалось по формулам (6) и (7), которые не учитывают «разбалансировки» зоны проводимости и валентной зоны в результате существования флуктуационного потенциала (потолок валентной зоны и дно зоны проводимости смешаются на одну и ту же величину в одной точке кристалла). Это справедливо в пренебрежении непрямыми переходами (в пространстве энергия–координата) при рекомбинации электронно-дырочной пары [20]. Минимальная энергия фотона, испускаемого при бесфононной рекомбинации электронно-дырочной пары¹, примерно равна $E_g - \Delta E_g$.

На рис. 2 приведены вычисленные по формулам (6) и (7) при $T = 20 \text{ К}$ и $c = 0.01$ для $W = W_1$ и $W = W_2$ значения ΔE_g в n -Si. Экспериментальные данные получены из анализа данных по фотолюминесценции Si:P [22] (в предположении $g(E) \sim E^{1/2}$). Результаты расчета (кривые 3 и 4) совпадают также с электрическими измерениями ΔE_g для n -Si при $T = 300 \text{ К}$ в биполярных транзисторах [22]. Кривые 5 и 8 рассчитаны на основе выражений (6) и (7) для $W = 0$. Видно, что учет хвоста плотности состояний зоны проводимости улучшает согласие с экспериментом как для $\Delta E_g^{(np)}$ (6), так и для $\Delta E_g^{(b)}$ (7). При $T = 300 \text{ К}$ расчет $\Delta E_g^{(np)}$ и $\Delta E_g^{(b)}$ для $W \neq 0$ и $N = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ дает значения на 10% меньше, чем при $T = 20 \text{ К}$; при $N = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ значения $\Delta E_g^{(np)}$ и $\Delta E_g^{(b)}$ не зависят от температуры.

Сопоставление рис. 1 и 2 показывает, что величина энергии Ферми сильнее, чем сужение запрещенной зоны, зависит от модели расчета дисперсии потенциальной энергии электрона W^2 . Сужение зоны за счет междолинного обменного взаимодействия электронов заметно в полупроводниках с большой диэлектрической проницаемостью (в этом случае ΔE_g , рассчитанное по формулам (6) и (7), мало) и с большим числом эквивалентных долин [23]; для n -Si вклад в ΔE_g за счет междолинного взаимодействия становится заметным лишь при концентрации электронов проводимости $n > 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

Экспериментальные [22] и рассчитанные по (6) с учетом (2) и (5) значения $\Delta E_g^{(np)}$ для p -Si ($m_d/m_e = 0.59$) практически не отличаются от $\Delta E_g^{(np)}$ для n -Si и не приведены на рис. 2. В целом, рассчитанное на основе (6) сужение зоны $\Delta E_g^{(np)}$ лучше согласуется с экспериментальными значениями для n - и p -Si, чем $\Delta E_g^{(b)}$, рассчитанное на основе выражения (7).

Аналогичные расчеты $\Delta E_g^{(np)}$ по формуле (6) проводились и для других материалов. Для p -GaAs ($m_d/m_e = 0.5$, $\epsilon/\epsilon_0 = 12.8$, $c = 0.1$)

¹ Максимальная энергия излучаемого фотона соответствует рекомбинации электронов с $E \approx E_F$ и неравновесных дырок с учетом деталей распределения их по энергии в валентной зоне при наличии флуктуационного электрического потенциала [21].

получено согласие с экспериментальными данными (по фотолюминесценции) при $T = 4.2 \text{ K}$ и $T = 30 \text{ K}$ для концентрации акцепторов в диапазоне $3 \cdot 10^{17} < N < 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [24,25], и при $T = 300 \text{ K}$ для интервала $10^{19} \leq N \leq 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [26]. Для $p\text{-GaSb}$ ($m_d/m_e = 0.32$, $\varepsilon/\varepsilon_0 = 15.7$, $c = 0.1$) экспериментальные значения ΔE_g [24] при $T = 4.2 \text{ K}$ и концентрации $10^{18} \leq N \leq 10^{20} \text{ см}^{-3}$ также соответствуют рассчитанным на основе (6).

В то же время для $n\text{-GaAs}$ экспериментальные значения ΔE_g при концентрации доноров $3 \cdot 10^{17} \leq N \leq 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [25,27] более чем в 2 раза превышают расчетные (при $c = 0.1$ и $W \gg k_B T$). По-видимому, в $n\text{-GaAs}$ проявляются непрямые межзонные переходы (в пространстве энергия-координата) из-за малой эффективной массы электрона проводимости [20]. Расчеты ΔE_g , сделанные в работе [7], более чем в 1.5 раза превышают экспериментальные значения для $n\text{-GaAs}$ [25,27].

В случае $k_B T \ll W$ и $c < 0.1$ величина, рассчитанная по формуле (6), может быть аппроксимирована средней величиной между значениями $\Delta E_g^{(np)}$ при $W = W_1$ и $W = W_2$:

$$\Delta E_g^{(np)}/E_B = 2.9(a_B N^{1/3})^{0.77}, \quad (10)$$

где $E_B = e^2/8\pi\epsilon a_B$ и $a_B = 4\pi\epsilon\hbar^2/m_d e^2$ — боровские энергии и радиус в кристалле, m_d — эффективная масса плотности состояний основных носителей заряда. Для n - и $p\text{-Si}$, а также $p\text{-GaAs}$ и $p\text{-GaSb}$ аппроксимация (10) описывает экспериментальные данные [22,24,26] в диапазоне $0.05 \leq a_B N^{1/3} \leq 1$. Рассчитанные по формуле (10) значения $\Delta E_g^{(np)}$ не более чем на 10% отличаются от расчетов для $n\text{-Si}$ [6,7] при $3 \cdot 10^{18} \leq N \leq 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, а также для $p\text{-Si}$ [6,7,28] и $p\text{-GaAs}$ [7] при $10^{18} \leq N \leq 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Таким образом, проведен квазиклассический расчет положения уровня Ферми и сужения запрещенной энергетической зоны $n\text{-Si}$ с учетом потенциального рельефа, созданного заряженными примесями и электронами. Полученная аппроксимационная формула (10) применима для полупроводников с относительно большой эффективной массой основных носителей заряда, когда можно пренебречь их туннелированием под «горбы» флуктуационного потенциала.

Список литературы

- [1] А. Блихер. *Физика силовых биполярных и полевых транзисторов* (Л., Энергоатомиздат, 1985) с. 26.
- [2] J. Li, M. Chong, J. Zhu, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2240 (1992).
- [3] S.T. Pantelides, A. Selloni, R. Car. *Sol. St. Electron.*, **28**, 17 (1985).
- [4] И.И. Абрамов, А.Л. Данилов, С.Ю. Никитин. *Докл. АН БССР*, **34**, 414 (1990).
- [5] K.F. Berggren, B.E. Sernelius. *Sol. St. Electron.*, **28**, 11 (1985).
- [6] F. Thuselt, M. Rosler. *Phys. St. Sol. (b)*, **130**, 661 (1985); F. Thuselt, M. Rosler. *Phys. St. Sol. (b)*, **130**, K139 (1985).
- [7] S.C. Jain, D.J. Roulston. *Sol. St. Electron.*, **34**, 453 (1991).
- [8] Д.Н. Бычковский, О.В. Константинов, Б.В. Царенков. *ФТП*, **24**, 1848 (1990).
- [9] Д.Н. Бычковский, О.В. Константинов, Б.В. Царенков. *ФТП*, **29**, 152 (1995).
- [10] H.D.P. Lanyon, R.A. Tuft. *IEEE Trans.*, **ED-26**, 1014 (1979).

- [11] P.T. Landsberg, A. Neugroshel, F.A. Lindholm, C.T. Sah. *Phys. St. Sol. (b)*, **130**, 255 (1985).
- [12] В.М. Михеев. *ФТТ*, **35**, 2410 (1993).
- [13] W. Sasaki. *Phil. Mag.*, **42**, 725 (1980).
- [14] Е.О. Кане. *Sol. St. Electron.*, **28**, 3 (1985).
- [15] Н.А. Поклонский. *Изв. ВУЗов. Физика*, **27**, 41 (1984).
- [16] Д.А. Франк-Каменецкий. *Лекции по физике плазмы* (М., Атомиздат, 1968) с. 14.
- [17] J. del Alamo, R.W. Swanson. *Sol. St. Electron.*, **30**, 1127 (1987).
- [18] Д. тер Хаар. В кн.: *Задачи по термодинамике и статической физике* (М., Мир, 1974) с. 380.
- [19] Н. Ашкрофт, Н. Мермин. *Физика твердого тела* (М., 1979) т. 1, с. 334.
- [20] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979) с. 149, 363.
- [21] О.А. Мезрин, О.В. Константинов, Н.С. Аверкиев. *ФТПД*, **21**, 504 (1987).
- [22] J. Wagner, J.A. del Alamo. *J. Appl. Phys.*, **63**, 425 (1988).
- [23] Ю.А. Пусеп, М.П. Синюков. *ФТП*, **19**, 1855 (1985).
- [24] А.Н. Титков, Е.И. Чайкина, Э.М. Комова, Н.Г. Ермакова. *ФТП*, **15**, 345 (1981).
- [25] G. Borhs, K. Bhattacharyya, K. Deneffe, P. Van Mieghem, R. Merrens. *J. Appl. Phys.*, **66**, 4381 (1989).
- [26] L. Wang, N.M. Haegel, J.R. Lowney. *Phys. Rev. B*, **49**, 10976 (1994).
- [27] R.J. Van Overstraeten, P. Van Mieghem. *Phys. Rev. B*, **41**, 5952 (1990).
- [28] И.И. Абрамов, В.В. Харитонов. *Электрон. моделирование*, **13**, 60 (1991).

Редактор Т.А. Полянская

Energy-gap narrowing in silicon under heavy doping.

N.A. Poklonski, A.I. Siaglo, F.N. Borovik

Belorussia State University, 220050 Minsk, Belorussia

By using the effective mass approximation and taking into account band tails of the density of states the band-gap narrowing is shown to be equal to Coulomb energy of the interaction of an electron and a hole which are $4/3$ screening length apart. The approximation $\Delta E_g/E_B = 2.9(a_B N^{1/3})^{0.77}$ is obtained for the condition when the amplitude of fluctuation in lightly compensated crystals is for more than the thermal energy (E_B and a_B being the Bohr energy and radius of major charge carriers, respectively; N — concentration of the doping impurity). The results agree well with data on ΔE_g measured by a photoluminescence method for n -, p -Si, p -GaAs and p -GaSb at $0.05 \leq a_B N^{1/3} \leq 1$.