

УДК 621.315

ВЛИЯНИЕ ВЫРОЖДЕННЫХ НОСИТЕЛЕЙ НА СУЖЕНИЕ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ Si

В. И. Мажукин^{1,2}, О. Н. Королева^{1,2}, А. В. Мажукин^{1,2}, Ю. А. Алещенко^{2,3}

Рассматриваются различные механизмы, вызывающие сужение запрещенной зоны в сильно нагретом кремнии. В области высоких температур становится необходимым использование квантовой статистики Ферми–Дирака для описания носителей, поскольку химический потенциал кремния оказывается в валентной зоне и зоне проводимости при высоких концентрациях носителей. Показано, что в условиях достаточно сильного нагрева собственного полупроводника вырождение носителей вызывает сильное сужение ширины запрещенной зоны. Полученные значения сужения ширины запрещенной зоны сравниваются с экспериментальными результатами.

Ключевые слова: кремний, концентрация носителей, квантовая и классическая статистики, сужение запрещенной зоны.

Лазерное импульсное воздействие на кремний является областью интенсивных фундаментальных [1] и прикладных [2] исследований в течение многих лет. В связи с этим большое внимание уделяется проблеме определения свойств этого полупроводника и его плазмы в широком диапазоне изменения параметров: температуры, давления, интенсивности, длительности и длины волны лазерного излучения. Так, воздействие наносекундных и пикосекундных лазерных импульсов в своё время вызвало острую дискуссию о механизмах плавления [3] и свойствах электронно-дырочной плазмы высокой плотности [4]. Эти исследования актуальны и в настоящее время. Обширный экспериментальный и теоретический материал позволил установить [5], что кремний относится к полупроводникам, в которых в процессе плавления происходит разрушение ковалентных связей

¹ Институт прикладной математики им. М. В. Келдыша РАН, 125047 Россия, Москва, Миусская пл., 4; e-mail: vim@modhef.ru.

² Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Россия, Москва, Каширское ш., 31.

³ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53.

с изменением ближнего порядка и резким увеличением концентрации электронов проводимости, приводящее к переходу кремния в металлическое состояние. Однако роль и влияние одной из наиболее важных фундаментальных характеристик кремния, ширины запрещенной зоны E_g , в области высоких температур осталась не раскрытой как экспериментально, так и теоретически.

Возможности оптических экспериментов [4] и экспериментов, основывающихся на фотолюминесцентной спектроскопии [6], в области плавления весьма ограничены. Теоретические подходы в области высоких температур $T \approx T_m$, где T_m – равновесная температура плавления, и выше сталкиваются с тем обстоятельством, что в указанной области температур концентрации носителей N_e, N_h достигают значений $N_e \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и выше. Для описания состояния носителей такой плотности становится необходимым использование квантовой статистики, т.е. применения функции распределения и интегралов Ферми–Дирака (Ф–Д).

Целью данной работы является исследование поведения фундаментальной характеристики кремния – ширины запрещенной зоны и ее изменения в условиях термодинамического равновесия с ростом температуры и концентрации носителей. Особое внимание уделяется определению наиболее важной характеристики полупроводника, равновесной концентрации носителей в области плавления.

В наиболее простых ситуациях для собственных полупроводников ($N_e = N_h$) в условиях термодинамического равновесия в области невысоких температур $T \approx 300 \text{ К}$ определение температурных зависимостей концентраций электронов $N_e(T)$ и дырок $N_h(T)$ не представляет большой сложности поскольку носители являются невырожденными и подчиняются статистике Максвелла–Больцмана (М–Б) [7]

$$N_e(T) = N_h(T) = N_i(T) = \frac{1}{2} \left(\frac{2k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} M^{1/2} (m_e m_h)^{3/4} \exp \left(-\frac{E_g}{2k_B T} \right), \quad (1)$$

где m_e, m_h – тензоры эффективной массы для зоны проводимости и валентной зоны, k_B – постоянная Больцмана, \hbar – постоянная Планка, M – число долин в зоне проводимости, для кремния $M = 6$.

Полупроводник является невырожденным до тех пор, пока для него выполняются условия

$$E_C - \mu \gg k_B T, \quad \mu - E_V \gg k_B T, \quad (2)$$

μ – химический потенциал (уровень Ферми), E_C – нижняя граница зоны проводимости, E_V – потолок валентной зоны.

В кремнии в области высоких температур $T \leq T_m$ определение собственных концентраций значительно усложняется. Величины E_g, μ и $N_e(T)$ становятся взаимозависимыми. Из-за высоких значений концентрации носителей химический потенциал приближается к потолку валентной зоны. Условия невырожденности (2) не выполняются, статистика М–Б становится несправедливой, а выражение (1) неприменимым. В этом случае для описания состояния электронов и дырок необходимо использовать квантовую статистику Ф–Д, а для определения концентраций – интегралы Ф–Д порядка $k = 1/2$: $\mathcal{F}_{1/2}(\eta_e)$ и $\mathcal{F}_{1/2}(\eta_h)$.

$$\begin{aligned}
 N_e(T) &= N_C \mathcal{F}_{1/2}(\eta_e), \quad N_C = 2M(m_e k_B T / 2\pi \hbar^2)^{3/2}, \\
 \mathcal{F}_{1/2}(\eta_e) &= 1/\Gamma(3/2) \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} / (1 + \exp(\varepsilon - \eta_e)) d\varepsilon, \\
 N_h(T) &= N_V \mathcal{F}_{1/2}(\eta_h), \quad N_V = 2M(m_h k_B T / 2\pi \hbar^2)^{3/2}, \\
 \mathcal{F}_{1/2}(\eta_h) &= 1/\Gamma(3/2) \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} / (1 + \exp(\varepsilon - \eta_h)) d\varepsilon,
 \end{aligned} \tag{3}$$

где $\eta_e = -(E_C - \mu)/k_B T$, $\eta_h = -(\mu - E_V)/k_B T$ – приведенный химический потенциал, N_C, N_V – плотности состояний электронов и дырок соответственно.

Для вычисления интегралов Ф–Д целых и полуцелых порядков в работах [8, 9] была предложена удобная аппроксимация, согласно которой интегралы с порядком $k = 1/2$ представляются в виде

$$\mathcal{F}_{1/2}(\eta_e) = \exp\left(\sum_{i=0}^7 a_i \eta_e^i\right), \quad \mathcal{F}_{1/2}(\eta_h) = \exp\left(\sum_{i=0}^7 a_i \eta_h^i\right). \tag{4}$$

Условие электронейтральности с учетом аппроксимации (4) приобретает вид:

$$N_e(T) - N_h(T) = N_C \exp\left(\sum_{i=0}^7 a_i \eta_e^i\right) - N_V \exp\left(\sum_{i=0}^7 a_i \eta_h^i\right) = 0. \tag{5}$$

Ширина запрещенной зоны при этом сложным образом зависит от температуры решетки T и концентрации носителей N_e [10] и претерпевает существенное сужение из-за сближения границ дна зоны проводимости с потолком валентной зоны. Три основных механизма обуславливают эффект сужения запрещенной зоны: тепловое расширение решетки, электронно-решеточное взаимодействие и коллективные взаимодействия носителей. Тепловое расширение с ростом температуры совместно с усилением

электронно-решеточного взаимодействия вызывает смещение относительного положения зон проводимости и валентной. В области низких температур $T \leq 300$ К тепловой эффект носит нелинейный характер, в отличие от более высоких температур, где температурная зависимость изменения ширины запрещенной зоны линейна. Суммарное проявление первых двух механизмов сужения запрещенной зоны описывается полуэмпирической зависимостью [11]

$$E_g(T, N_e) = E_{g,0} - \alpha T^2 / (T + \beta), \quad (6)$$

где $E_{g,0} = 1.169$ eV – ширина запрещенной зоны при температуре 0 К, α и β константы, экспериментальные оценки которых для кремния: $\alpha = 7.021 \cdot 10^{-4}$ eV/К, $\beta = 1108$ К.

Третий механизм сужения запрещенной зоны связан с эффектами коллективных взаимодействий носителей, становящихся доминирующими при достаточно высоких концентрациях. Влияние квантовых эффектов становится заметным при концентрации носителей $N_e \approx 10^{18}$ см⁻³ и формулируется сложным образом [12]. Наиболее существенный вклад в сужение ширины запрещенной зоны вносит обменное взаимодействие, оцениваемое эмпирической зависимостью вида $\Delta E_g(N_e) \sim \gamma \cdot N^{1/3}(T)$ [13], где γ – подгоночный параметр, используемый для совмещения теоретических оценок с экспериментально определенными значениями сужения ширины запрещенной зоны в различных полупроводниках.

Оценка сужения ширины запрещенной зоны Si с учётом всех механизмов при высоких температурах и концентрациях носителей $N \approx 10^{18} - 10^{21}$ см⁻³ может быть выполнена в рамках полуэмпирической зависимости [11]

$$E_g(T, N) = E_{g,0} - \alpha T^2 / (T + \beta) - \gamma N^{1/3}(T). \quad (7)$$

Значение подгоночного параметра γ для широкозонных полупроводников $1.1 < E_g < 3.5$ eV при температуре $T \approx 300$ К и концентрации $N = 10^{17} - 10^{19}$ см⁻³ лежит в диапазоне $(2.69 - 7.3) \cdot 10^{-8}$ eV·см [13, 14]. Для кремния при тех же условиях значение параметра γ находится в интервале значений $(1.0 - 3.6) \cdot 10^{-8}$ eV·см [12, 15]. В данной работе подгоночный параметр γ для Si выбирался равным $\gamma = 8.35 \cdot 10^{-8}$ eV·см из соображений обращения в нуль ширины запрещённой зоны при $T = T_m = 1687$ К.

Результаты расчетов представлены на рис. 1, 2. На рис. 1 показаны температурные зависимости химического потенциала $\mu(T)$ кремния и краев зон проводимости $E_C(T)$ и валентной $E_V(T)$, дающих наглядное представление о форме и скорости сужения ширины запрещенной зоны $E_g(T, N)$. Химический потенциал, рассчитанный из уравнения (5), с ростом температуры всё больше отклоняется от середины запрещенной

зоны в сторону валентной $E_V(T)$. Сближение кривых $\mu(T)$ и $E_V(T)$ определяется соотношением эффективных масс электронов и дырок, которое для кремния составляет $Mm_e/m_h = 1.89$. Начиная с $T = 1000$ К, концентрация носителей (рис. 2) и ширина запрещенной зоны (рис. 1), рассчитанные с квантовой и классической статистикой, начинают различаться: для Ф–Д – $N_h(T) = 1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $E_g(T, N_h) = 0.73 \text{ eV}$, для М–Б – $N_h(T) = 9.1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $E_g(T) = 0.81 \text{ eV}$. Полученные данные соответствуют слабому вырождению ($\eta_h \approx -4$).

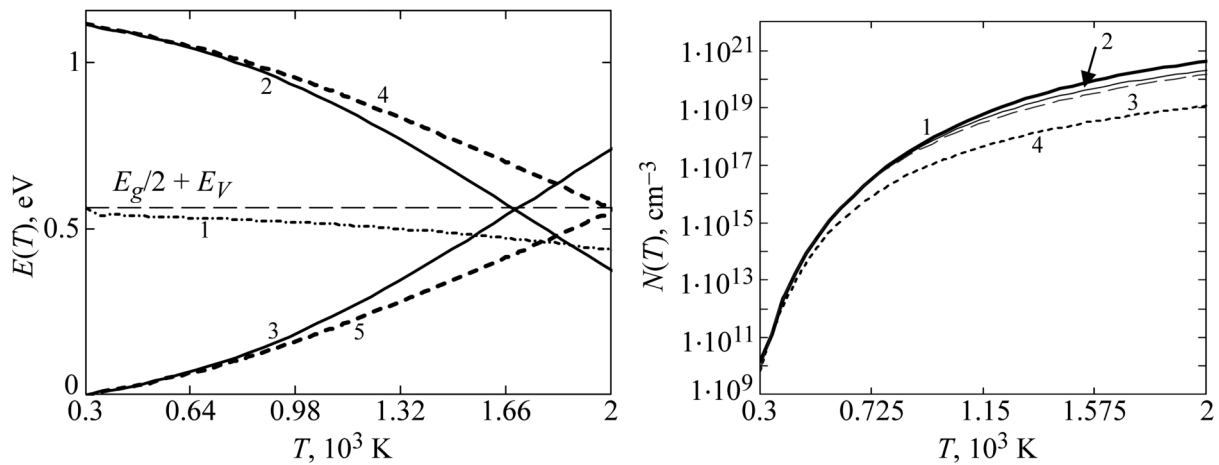


Рис. 1: Температурная зависимость (1) – $\mu(T)$; (2), (3) – $E_C(T)$ и $E_V(T)$ с параметрами: $\gamma = 8.35 \cdot 10^{-8} \text{ eV}\cdot\text{cm}$; (4), (5) – $\gamma = 4.2 \cdot 10^{-8} \text{ eV}\cdot\text{cm}$.

Рис. 2: Температурные зависимости $N_e(T)$. Статистики: Ф–Д (1) – $\gamma = 8.35 \cdot 10^{-8} \text{ eV}\cdot\text{cm}$, (2) – $\gamma = 4.2 \cdot 10^{-8} \text{ eV}\cdot\text{cm}$; М–Б (3) – с учётом температурной зависимости E_g , (4) – $E_g = \text{const} = 1.12 \text{ eV}$.

Область сильного вырождения возникает при пересечении кривых $\mu(T)$ и $E_V(T)$, что соответствует $\eta_h = 0$ и значениям $T = 1600 \text{ К}$, $N_h = 1.1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $E_g(T, N_h) = 0.083 \text{ eV}$ для распределения Ф–Д и $N_i = 3.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $E_g(T) = 0.48 \text{ eV}$ для М–Б.

Такая же картина, с некоторым сдвигом в область более высоких температур, наблюдается с вырождением электронного газа. Слабое вырождение: $\eta_e \approx -4$, $T = 1090 \text{ К}$, $N_e(T) = 4.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $E_g(T, N_e) = 0.61 \text{ eV}$, сильное вырождение: $\eta_e \approx 0$, $T = 1920 \text{ К}$, $E_g(T, N_e) = -0.28 \text{ eV}$. При равновесной температуре плавления $T = T_m = 1687 \text{ К}$ в варианте с квантовой статистикой и подгоночным параметром $\gamma = 8.35 \cdot 10^{-8} \text{ eV}\cdot\text{cm}$ ширина запрещенной зоны обращается в нуль $E_g(T, N_h) = 0$ с концентрацией носителей $N_h(T) = 1.7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. При дальнейшем нагреве до $T = 2000 \text{ К}$ ширина запре-

щенной зоны становится отрицательной, а концентрация носителей продолжает расти, $N_h(T) = 4.2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $E_g(T, N_h) = -0.38 \text{ eV}$.

С распределением М–Б ширина запрещенной зоны всё ещё остается положительной, а концентрация значительно ниже, чем у статистики Ф–Д: $E_g(T) = 0.24 \text{ eV}$, $N_i = 1.4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. С уменьшением в 2 раза подгоночного параметра $\gamma = 4.2 \cdot 10^{-8} \text{ eV} \cdot \text{см}$ ширина запрещенной зоны обращается в нуль $E_g(T, N_h) = 0$, температура $T = 2000 \text{ K}$, концентрация $N_h(T) = 2.05 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Выполненный анализ позволяет сформулировать следующие выводы:

1. В условиях термодинамического равновесия вырождение носителей заряда в кремнии с собственной проводимостью начинается при температуре, значительно ниже равновесной температуры плавления. Это требует при определении свойств твердотельного кремния применения квантовой статистики и техники вычислений интегралов Ф–Д.

2. Концентрации обоих видов носителей свидетельствуют об их сильном вырождении в температурном диапазоне $T = 1600–2500 \text{ K}$. Учет квантовых эффектов позволяет обратить ширину запрещенной зоны в нуль $E_g(T, N_h) = 0$ в точке равновесной температуры плавления или её окрестности. Значения концентраций находятся в интервале $N(T) = 4.2 \cdot 10^{20} – 10^{21} \text{ см}^{-3}$, что является типичным для полуметаллов с отрицательной шириной запрещенной зоны [7], но на несколько порядков ниже значений концентрации, типичных для металлов $10^{22}–10^{23} \text{ см}^{-3}$.

3. Термодинамическое равновесное плавление беспримесного кристаллического кремния происходит в 2 стадии. Вначале расплав приобретает свойства полуметалла с растущим с температурой количеством носителей, а затем при достижении определенной температуры $T \gg T_m$ расплавленный кремний приобретает металлические свойства с постоянной концентрацией электронов и дырок.

4. Приведенный анализ весьма важен для лучшего понимания процессов неравновесного нагрева и плавления чистого кристаллического кремния, например, ультракороткими fs-секундными лазерными импульсами [1, 4]. При выполнении условия $\hbar\omega_L > E_g(T, N)$, где $\hbar\omega_L$ – энергия кванта лазерного излучения, в твердом кремнии за счёт фотоэффектов могут достигаться концентрации электронов и дырок порядка $N(T) \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$ без достижения решеткой температуры плавления, но с достижением, тем не менее, металлических свойств.

Работа поддержана Российским научным фондом, проект № 15–11–00032, Программой повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, L. V. Seleznev, et al., *JETP* **116**(3), 347 (2013).
- [2] D. W. Bäuerle, *Laser processing and chemistry* (Springer-Verlag, Berlin, 2000).
- [3] S. A. Akhmanov, N. I. Koroteev, and I. L. Shumay, *Laser Science and Technology* (Harwood Academic, Chur, 1989), Vol. 2.
- [4] K. Sokolowski-Tinten and D. Von der Linde, *Phys. Rev. B* **61**(4), 2643 (2000).
- [5] *Физическая энциклопедия*, Ред. А. М. Прохоров (М., Советская Энциклопедия, 1990), Том 2, стр. 37.
- [6] R. P. Mertens, R. J. Van Overstraeten, and H.J. de Man, *Advances in Electronics and Electron Physics* **55**, 77 (1981).
- [7] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (W. B. Saunders Co., 1976).
- [8] O. N. Koroleva, A. V. Mazhukin, V. I. Mazhukin, and P. V. Breslavskiy, *Mathematica Montisnigri* **35**, 37 (2016).
- [9] O. N. Koroleva, A. V. Mazhukin, V. I. Mazhukin, and P. V. Breslavskiy, *Mathematical Models and Computer Simulations* **9**(3), 383 (2017).
- [10] Henry M. van Driel, *Phys. Rev. B* **35**, 8166 (1987).
- [11] Y. P. Varshni, *Physica* **34**(1), 149 (1967).
- [12] R. J. Van Overstraeten and R. P. Mertens, *Solid-State Electronics* **30**(11), 1077 (1987).
- [13] S. C. Jain, J. M. McGregor, and D. J. Roulston, *J. Appl. Phys.* **68**, 3747 (1990).
- [14] G. Borghs, K. Bhattacharyya, K. Denette, et al., *J. Appl. Phys.* **66**(9), 4381 (1989).
- [15] H. P. D. Schenk, S. I. Borenstain, A. Berezin, et al., *J. Appl. Phys.* **103**, 103502(1) (2008).
- [16] V. Alex, S. Finkbeiner, and J. Weber, *J. Appl. Phys.* **79**(9), 6943 (1996).

Поступила в редакцию 4 мая 2017 г.