

温度、Ge 含量和掺杂浓度对 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 禁带宽度的影响

金海岩 张利春

(北京大学微电子学研究所, 北京 100871)

摘要: 提出了锗硅材料禁带宽度随锗含量、温度及掺杂浓度变化的经验公式, 改善了以往经验公式局限性较大的缺点, 拓宽了公式的使用范围。分析并计算了不同温度、掺杂浓度以及不同材料的禁带变窄量, 与实验数据进行了对比, 两者符合得很好。

关键词: 锗硅材料; 禁带变窄量; 费米能级; 简并半导体

EEACC: 2520; 7310Z; 2560J

中图分类号: TN 304. 2⁴

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)09-1122-05

1 引言

锗硅器件的不断发展进一步促进了人们对锗硅材料禁带特性的研究。1975 年 Thurmond^[1]用热力学方法提出了关于 $\text{Ge}-\text{Si}$ 和 GaAs 禁带宽度随温度变化的经验公式, 但他没有考虑 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 禁带宽度随温度的变化, 也没有考虑掺杂对材料禁带变窄的影响。People^[2,3]从能带理论出发讨论了不同锗含量的禁带宽度大小, 因为计算较复杂, 没有给出总的禁带宽度随锗含量的变化规律, 只给出了禁带变窄量的经验公式。在此基础上 Beam^[4]也提出了一个经验公式, 与 People 的公式类似, 它们在锗含量较小时, 与实验结果符合得较好, 但在锗含量大于 0.6 时与测量结果偏差较大, 而且这两个公式都没有考虑掺杂的影响。Slotboom 等人^[5]研究了掺杂对禁带宽

度的影响, 给出了杂质含量与禁带变窄的经验公式, 不过他只考虑了纯硅的情况, 并且忽略了温度对其的影响。以上几种理论方法都有一定的局限性, 应用范围较窄。结合上述几种方法, 本文提出了一种新的锗硅材料禁带宽度表达式, 同时考虑了锗含量、温度和掺杂浓度对禁带变窄量的影响, 在一定程度上包括了上述理论方法, 应用范围更广。与实验结果做了比较, 两者符合得较好。

2 锗硅禁带宽度随温度、掺杂和锗含量的变化

在 Thurmond 等人的研究基础上, 我们提出的考虑到锗含量 x 、温度 T 及掺杂浓度 N_A 对 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 材料禁带宽度影响的综合公式, 可以用下式表达

$$E_{\text{gSiGe}}(x, T, N_A) = E_{\text{gSiGe}}(x, 0) - \frac{\alpha(x)T^2}{\beta(x) + T} - \frac{\eta \ln^2 \frac{\kappa N_A}{N_0(x, T)}}{\ln \frac{\kappa N_A}{N_0(x, T)} + \lambda} \quad (1)$$

其中 $E_{\text{gSiGe}}(x, 0)$ 为绝对零度时不掺杂 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 的禁带宽度, 它只随 Ge 含量 x 变化; 式中第二项 $\frac{\alpha(x)T^2}{\beta(x) + T}$ 表示温度对禁带宽度的影响, 参数 α 、 β 都

是 x 的函数; 第三项反映了掺杂浓度对禁带宽度的影响。因为 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 材料主要是 p 型掺杂, 因此本文只考虑受主杂质对禁带变窄的影响。 $N_0(x, T)$ 为发生简并时的掺杂浓度, 当掺杂浓度 N_A 大于 $N_0(x,$

$T)/\kappa$ 时, 才会发生禁带变窄; 温度、锗含量对掺杂浓度与禁带宽度关系式的影响都体现在 $N_0(x, T)$ 里面。下面将分别对(1)式中各项表达式进行讨论分析。

3 不掺杂锗硅禁带宽度随温度的变化

根据 Thurmond^[1]的研究结果, 对于纯净的锗和硅材料, 有:

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

对于纯硅材料, $E_{gSi}(0) = 1.170\text{eV}$, $\alpha_{Si} = 4.73 \times 10^{-4}$, $\beta_{Si} = 636$ 。

对于纯锗材料, $E_{gGe}(0) = 0.7437\text{eV}$, $\alpha_{Ge} = 4.774 \times 10^{-4}$, $\beta_{Ge} = 235$ 。

处于锗和硅之间的过渡材料 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 也应满足上

$$E_{gSiGe}(x, T) = e^{-\frac{1.27x}{1-x}} E_{gSi}(0) + (1 - e^{-\frac{1.27x}{1-x}}) E_{gGe}(0) - \frac{[\frac{e^{-\frac{1.27x}{1-x}} \alpha_{Si} + (1 - e^{-\frac{1.27x}{1-x}}) \alpha_{Ge}}{e^{-\frac{1.27x}{1-x}} \beta_{Si} + (1 - e^{-\frac{1.27x}{1-x}}) \beta_{Ge}}] T^2}{T} \quad (6)$$

Beam^[4]提出的应变 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 禁带宽度差的经验公式可表述为:

$$\Delta E_g(x, T) = E_{gSi}(T) - (0.96x - 0.43x^2 + 0.17x^3) \quad (7)$$

其中 $E_{gSi}(T)$ 为硅的禁带宽度随温度的变化值。在室温条件下, 当 $x < 0.6$ 时, 式(6)与式(7)符合得很好(见图 1); 当 $x > 0.6$ 时, 两种计算结果偏差增大。式(7)不能很好地说明 $x = 1$ (纯锗材料)时的禁带宽度, 而式(6)在 $x = 1$ 时得到 $E_{gSiGe}(1, 300\text{K}) = 0.66\text{eV}$, 与 300K 下锗的禁带宽度相符。

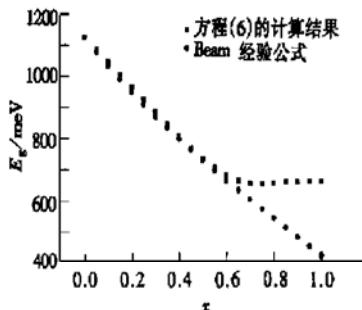


图 1 温度为 300K 时 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 禁带宽度随 Ge 含量的变化

FIG. 1 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ Bandgap as a Function of Ge Fraction x at 300K

式, 即:

$$E_{gSiGe}(x, T) = E_{gSiGe}(x, 0) - \frac{\alpha(x) T^2}{\beta(x) + T} \quad (3)$$

其中 $E_{gSiGe}(x, 0)$ 可分解成为含有 $E_{gSi}(0)$ 和 $E_{gGe}(0)$ 的表达式:

$$E_{gSiGe}(x, 0) = e^{-\frac{x}{1-x}} E_{gSi}(0) + (1 - e^{-\frac{x}{1-x}}) E_{gGe}(0) \quad (4)$$

当 $x = 0$ 或 1 时, $E_{gSiGe}(x, 0)$ 退化为纯硅或纯锗的参数。

同样, $\alpha(x)$ 、 $\beta(x)$ 也可拆分为:

$$\alpha(x) = e^{-\frac{x}{1-x}} \alpha_{Si} + (1 - e^{-\frac{x}{1-x}}) \alpha_{Ge} \quad (5a)$$

$$\beta(x) = e^{-\frac{x}{1-x}} \beta_{Si} + (1 - e^{-\frac{x}{1-x}}) \beta_{Ge} \quad (5b)$$

当 $x = 0$ 或 1 时, $\alpha(x)$ 、 $\beta(x)$ 分别退化为纯硅或纯锗的参数。

为获得与实验结果相符的数值, 在式(4)的第一项中引入修正因子 1.27。综合上述公式, 我们得到:

$$E_{gSiGe}(x, T) = e^{-\frac{1.27x}{1-x}} E_{gSi}(0) + (1 - e^{-\frac{1.27x}{1-x}}) E_{gGe}(0) - \frac{[\frac{e^{-\frac{1.27x}{1-x}} \alpha_{Si} + (1 - e^{-\frac{1.27x}{1-x}}) \alpha_{Ge}}{e^{-\frac{1.27x}{1-x}} \beta_{Si} + (1 - e^{-\frac{1.27x}{1-x}}) \beta_{Ge}}] T^2}{T} \quad (6)$$

Lang 等人^[6]用 photocurrent spectroscopy 方法测量了 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 在 90K 下的禁带宽度, 从下表可看出, 用式(6)得到的结果与实验数据符合得很好, 而 Beam 的结果与实验数值有较大的偏差。

表 1 90K 温度下 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 禁带宽度量

Table 1 Measured and Calculated Values of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ Bandgap at 90K

单位/eV	Si	$\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$	$\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$	$\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$	$\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$
Lang 结果	1.160	0.980	0.860	0.800	0.750
方程(6)	1.165	0.971	0.856	0.791	0.742
Beam	1.165	0.949	0.839	0.771	0.707

4 掺杂对 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 禁带宽度的影响

前面讨论了温度对 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 材料禁带宽度的影响, 其变化值满足下式:

$$\Delta E_g(T) = \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (8)$$

我们假设掺杂浓度对禁带宽度的影响也满足同样的形式, 用 $\ln(\kappa N_A/N_0)$ 取代变量 T , 可以得到:

$$\Delta E_g(N_A) = \frac{\eta \ln^2 \frac{\kappa N_A}{N_0}}{\ln \frac{\kappa N_A}{N_0} + \lambda} \quad (9)$$

其中 κ 、 η 和 λ 为修正因子; N_A 为 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 中受主杂质的浓度; N_0 为简并情况下的杂质浓度. 高掺杂情况下空穴和电子已不再满足玻尔兹曼分布, 为得到 N_0 的表达式, 我们采用费米分布函数来处理问题. 已知空穴占据受主能级 E_A 的几率为^[7]:

$$f(E_A) = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_F - E_A}{kT}\right)} \quad (10)$$

因此电离受主浓度为:

$$p_A^- = N_0 - p_A = N_0 [1 - f(E_A)] \\ = \frac{N_0}{1 + 2 \exp\left(-\frac{E_F - E_A}{kT}\right)} \quad (11)$$

在 E_F 非常接近或进入价带时, 称为简并半导体, 简并半导体的空穴浓度满足:

$$p_0 = \frac{4\pi(2m_p)^{3/2}}{h^3} \int_{-\infty}^{E_F} \frac{(E_V - E)^{1/2} dE}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right)} \quad (12)$$

令

$$N_V = \frac{2(2\pi m_p kT)^{3/2}}{h^3}, y = \frac{E_V - E}{kT}, \xi = \frac{E_V - E_F}{kT}$$

则

$$p_0 = N_V \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{y^{1/2}}{1 + e^{y-\xi}} dy \quad (13)$$

其中积分

$$\int_0^{\infty} \frac{y^{1/2}}{1 + e^{y-\xi}} dy = F_{1/2}(\xi) = F_{1/2}\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right)$$

称为费米积分, 用 $F_{1/2}(\xi)$ 表示. 因而 p_0 可写为

$$p_0 = N_V \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right) \quad (14)$$

根据电中性条件

$$p_0 = p_A^- \quad (15)$$

结合式(11)和(14), 有

$$N_V \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right) = \frac{N_0}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_A - E_F}{kT}\right)} \quad (16)$$

引入杂质的电离能 $\Delta E_A = E_A - E_V$, 将上式改写为

$$N_0 = \frac{2N_V}{\sqrt{\pi}} \left[1 + 2 \exp\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right) \exp\left(\frac{\Delta E_A}{kT}\right) \right] \times \\ F_{1/2}\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right) \quad (17)$$

当 E_F 接近 E_V 时, 开始发生简并, 若选取 $E_F - E_V = 0$ 时为简并化条件, 则发生简并时的杂质浓度

$$N_0 = \frac{2N_V}{\sqrt{\pi}} \left[1 + 2 \exp\left(\frac{\Delta E_A}{kT}\right) \right] F_{1/2}(0) \quad (18)$$

通过查表得到 $F_{1/2}(0) = 0.6$, 代入上式得到

$$N_0 = 0.68N_V \left[1 + 2 \exp\left(\frac{\Delta E_A}{kT}\right) \right] \quad (19)$$

上式即为掺杂浓度升高而产生禁带变窄的条件, 只有当杂质浓度大于这一数值时, 才发生禁带变窄效应. 但实际上当掺杂浓度小于这一数值时就已经产生禁带变窄效应. 为获得符合实验数据的经验公式, 我们引入修正因子 $\kappa = 1760$, 定义在掺杂浓度大于 N_0/κ 时才发生禁带宽度的改变, 低于或等于 N_0/κ 时 ΔE_g 为零. 因此有

$$N_0/\kappa = 3.86 \times 10^{-4} N_V \left[1 + 2 \exp\left(\frac{\Delta E_A}{kT}\right) \right] \quad (20)$$

代入式(9), 并取 $\eta = 16\text{meV}$, $\lambda = 1.2$, 得到

$$\Delta E_g(N_A) = \frac{\frac{16 \ln^2 \frac{N_A}{N_0}}{3.86 \times 10^{-4} N_V \left[1 + 2 \exp\left(\frac{\Delta E_A}{kT}\right) \right]}}{\ln \frac{N_A}{3.86 \times 10^{-4} N_V \left[1 + 2 \exp\left(\frac{\Delta E_A}{kT}\right) \right]} + 1.2} \quad (21)$$

式(21)即为重掺杂导致 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 禁带变窄的具体表达式. 如果考虑掺杂对杂质电离能的影响^[8], 则有 $\Delta E_A = 84 - 4.3 \times 10^{-5} N_A^{1/3}$. 当 $84 - 4.3 \times 10^{-5} N_A^{1/3} < 0$ 时, $\Delta E_A = 0$. 已知 $m_{p\text{Ge}} = 0.31m_0$, $m_{p\text{Si}} = 0.56m_0$, $\Delta E_{A\text{Ge}} = 0.01\text{eV}$, $\Delta E_{A\text{Si}} = 0.045\text{eV}$, 用线性插入法得到

$$m_{p\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x} = (0.56 - 0.25x)m_0 \quad (22a)$$

$$\Delta E_{A\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x} = (84 - 35x - 4.3 \times 10^{-5} N_A^{1/3})\text{meV} \quad (22b)$$

将 $N_V = \frac{2(2\pi m_p kT)^{3/2}}{h^3} = 4.82 \times 10^{15} (m_p/m_0)^{3/2} T^{3/2}$

代入式(21)得到

$$\Delta E_g(N_A) = \frac{\frac{16\ln^2}{N_A}}{\ln \frac{1.86 \times 10^{12} (m_p/m_0)^{3/2} T^{3/2} \left[1 + 2\exp\left(\frac{\Delta E_A}{kT}\right) \right]}{N_A} + 1.2} \quad (23)$$

将式(22)代入上式, 得到 Si_{1-x}Ge_x 材料关于 Ge 含量 x、掺杂浓度 N_A 和温度 T 的禁带变窄量表达式

$$\Delta E_g(x, T, N_A) = \frac{\frac{16\ln^2}{N_A}}{\ln \frac{1.86 \times 10^{12} (0.56 - 0.25x)^{3/2} T^{3/2} \left[1 + 2\exp\left(\frac{84 - 35x - 4.3 \times 10^{-5} N_A^{1/3}}{kT}\right) \right]}{N_A} + 1.2} \quad (24)$$

图 2 为 300K 下硅的掺杂与禁带宽度变窄的关系, 与 Slotboom^[5]提出的经验公式 $\Delta E_g(N_A) = 9 \left| \ln \frac{N_A}{10^{17}} + \sqrt{\left[\ln^2 \frac{N_A}{10^{17}} + 0.5 \right]} \right|$ 相比, 两者非常接近。

5 结果讨论

结合上两节的结果我们得到总的 Si_{1-x}Ge_x 禁带宽度表达式

$$E_{gSiGe}(x, T, N_A) = e^{-\frac{1.27x}{1-x}} E_{gSi}(0) + (1 - e^{\frac{-x}{1-x}}) E_{gGe}(0) - \frac{[e^{\frac{-x}{1-x}} \alpha_{Si} + (1 - e^{\frac{-x}{1-x}}) \alpha_{Ge}] T^2}{e^{\frac{-x}{1-x}} \beta_{Si} + (1 - e^{\frac{-x}{1-x}}) \beta_{Ge} + T} - \frac{\frac{16\ln^2}{N_A}}{\ln \frac{1.86 \times 10^{12} (0.56 - 0.25x)^{3/2} T^{3/2} \left[1 + 2\exp\left(\frac{84 - 35x - 4.3 \times 10^{-5} N_A^{1/3}}{kT}\right) \right]}{N_A} + 1.2} \quad (25)$$

考虑 x = 0.08, 基区掺杂浓度为 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的 Si_{1-x}Ge_x 禁带宽度随温度的变化, 将相应数值代入上式。发射极-基极的禁带宽度差可表示为

$$\Delta E_g + \Delta E_{gB} = E_{gSi}(x, T, N_A) - E_{gSiGe}(x, T, N_A) \quad (26)$$

图 3 即为根据上式计算所得的结果。

从图 3 可以看出, 锗硅基区的禁带变窄量在 150—400K 间为 137—159meV, 无明显变化。Benedict^[9]采用作图法求出的 $\Delta E_g + \Delta E_{gB}$ 与 $1/T$ 的关系近似为一直线, 说明在此温度范围内禁带变窄量的差值无明显变化。通过斜率求出的禁带变窄量为 109meV, 比我们得出的结果偏小。如果考虑发射区掺杂引起的禁带变窄和基区硼外扩产生的寄生

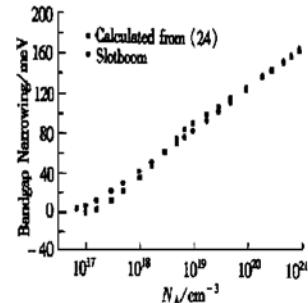


图 2 300K 下掺杂浓度对硅禁带宽度的影响

FIG. 2 Bandgap of Si as a Function of Impurity Concentration

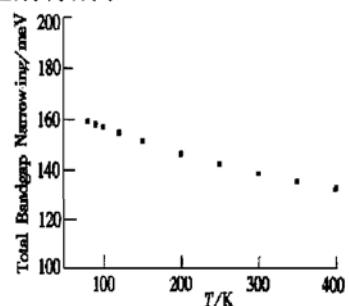


图 3 锗硅禁带宽度随温度的变化

FIG. 3 Total Bandgap Narrowing Between Emitter and Base as a Function of Temperature

6 结论

在综合研究的基础上, 提出了锗硅材料禁带宽度随锗含量 x 、温度 T 及掺杂浓度 N_A 变化的经验公式, 改善了以往经验公式局限性较大的缺点, 拓宽了公式的使用范围。分析并计算了不同温度、掺杂浓度以及不同材料的禁带变窄量, 与 Lang 等人用光电流谱方法测量的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 在 90K 下的禁带宽度作了对比, 最大相差 9meV, 说明计算结果与实验数据符合得较好。在 Slotboom 提出的经验公式的适用范围内, 对比了采用两种公式的计算结果, 差别不明显。与 Benedicte 等人采用作图法求出的 $\Delta E_g + \Delta E_{gB}$ 的结果做了对比, 两者差别不大。

参考文献

- [1] C. D. Thurmond, The Standard Thermodynamic Functions for the Formation of Electrons and Holes in Ge, Si, GaAs and GaP, J. Electrochem. Soc., 1975, **122**(8): 1133—1141.
- [2] R. People, Indirect Band Gap of Coherently Strained $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ Bulk Alloys on (001) Silicon Substrates, Physical Review B, 1985, **32**(2): 1405—1408.
- [3] R. People and J. C. Bean, Band Alignments of Coherently Strained $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ on Heterostructures, Appl. Phys. Lett., 1986, **48**(8): 538—540.
- [4] J. C. Bean, Silicon Based Semiconductor Heterostructures: Column IV Bandgap Engineering, Proc IEEE, 1992, **80**(4): 571—587.
- [5] J. W. Slotboom and H. C. De Graaff, Measurements of Bandgap Narrowing in Si Bipolar Transistors, Solid-State Electronics, 1976, **19**: 857—862.
- [6] D. V. Lang, R. People, J. C. Bean and A. M. Sergent, Measurements of the Band Gap of $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ Strained Layer Heterostructures, Appl. Phys. Lett., 1985, **47**: 1333.
- [7] S. Wang, Solid State Electronics, Chapter 3.4, McGraw-Hill, New York, 1966.
- [8] G. L. Pearson and J. Bardeen, Phys. Rev., 1949, **75**: 577.
- [9] Benedicte Le Tron et al., Determination of Bandgap Narrowing and Parasitic Energy Barriers in SiGe HBT's Integrated in a Bipolar Technology, IEEE Trans. Electron Devices, 1997, **44**: 715.

Bandgap Narrowing of Strained $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ as a Function of Ge Fraction, Temperature and Impurity Concentration

JIN Hai-yan and ZHANG Li-Chun

(Institute of Microelectronics, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: An empirical method is proposed for determining the total bandgap narrowing in the base of a SiGe HBT, which is a function of temperature, impurity concentration and germanium fraction. Calculated values have been obtained for a wide range of boron base doping concentrations at different temperatures. The results are very comparable with the theoretical and experimental results given by the literature.

Key words: SiGe base material; bandgap narrowing; Fermi level; degenerate semiconductor

EEACC: 2520; 7310Z; 2560J

Article ID: 0253-4177(2001)09-1122-05