



Title	半導体におけるフェルミエネルギーとキャリア濃度の正確な計算法 (I) : 超越方程式数値解の例
Author(s)	阿部, 寛; Abe, Yutaka
Citation	北海道大學工學部研究報告, 161, 39-48
Issue Date	1992-10-16
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42318
Type	departmental bulletin paper
File Information	161_39-48.pdf



半導体におけるフェルミエネルギーとキャリア濃度の正確な計算法(I)

——超越方程式数値解の例——

阿 部 寛

(平成 4 年 6 月 30 日 受理)

An Exact Numerical Method for Calculating Fermi Energy and Carrier Concentrations in Secoductors

——An example of transcendental equation solver——

Yutaka ABE

(Recieved June 30, 1992)

Abstract

An efficient numerical method is described for calculating the Fermi energy, free electron and free hole concentrations, and the ionized impurity concentrations in semiconductor materials. Several detailed calculations for the temperature dependence of free electrons in uncompensated, and partially compensated Silicon single crystals are reported.

The Fermi energy for highly doped specimens are discussed in terms of broadening of the impurity level and band-edge tail due to random impurity potentials.

1. はじめに

半導体における Fermi energy と carrier の energy 分布の温度依存性を厳密に求める問題は、半導体物理および半導体デバイスにとって基本的な問題の一つである。ところが、多くの固体物理学および半導体物理学の教科書におけるこの問題の取り扱い、極めて不十分であり、そこで実際に述べられている近似的なアプローチは、多くの興味ある条件下での問題を追及するためには殆ど役に立たない。実際に興味ある問題の実例を挙げると、

- 1) 浅い不純物の密度が非常に大きい場合 (degenerate doping) の取り扱い、
- 2) 任意の濃度の donor と acceptor を含む compensated semiconductors における Fermi energy の温度依存性、
- 3) InSb, InAs, HgTe 等の narrow-gap semiconductors における density-of-effective mass の non-parabolic band 効果、
- 4) 浅い不純物の基底状態と励起状態における trapped electrons の分布、(これは不純物の electron spin pesonance の問題を扱うときに重要な物理因子となる。)

といったものを列挙することが出来る。

不純物の濃度が大きいとき、あるいは energy gap の小さな半導体では、室温でキャリアが縮退を起こし、Maxwell 分布近似はこの時点で破綻してしまう。

この論文 (I) では、1) 及び 2) に関して、Si 単結晶を例に取り、その Fermi energy と carrier 密度の温度依存性をより正確に求めるための簡単な数値計算の手法と、実際の応用例を示したものである。

2. 半導体における Femi energy の決定

ある特定の温度における半導体の carrier density は、その Fermi energy を決定することによって一義的にその値が求められるので、各 band が単純な quadratic energy dispersion を持っているときには、formulation そのものは極めて単純である。conduction band における electron density, valence band における hole density を、夫々 n , p とすると、

$$n = N_c \vartheta_{1/2}(\eta) \quad (2. 1)$$

$$p = N_v \vartheta_{1/2}(\varepsilon_g - \eta) \quad (2. 2)$$

で表される。ここで N_c , N_v は夫々 conduction band, valence band における effective density of state で、

$$N_c = 2(2\pi m_e kT/h^2)^{3/2} \quad (2. 3. 1)$$

$$N_v = 2(2\pi m_h kT/h^2)^{3/2} \quad (2. 3. 2)$$

で与えられる¹⁾。また、

$$\eta = (E_F - E_g)/kT, \quad \varepsilon_g = E_g/kT,$$

E_F : Fermi energy, E_g : energy gap, k : Boltzman constant, : 絶対温度である。 $\vartheta_{1/2}$ は order 1/2 の Fermi 積分で、

$$\vartheta_{1/2} = (2/\pi^{1/2}) \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{1 + \exp(\varepsilon - \eta)} d\varepsilon \quad (2. 4)$$

で与えられる。

2.1 Density-of-state effective masses

Many-valley 半導体における Electron effective density-of-state masses

1) Density-of-state effective mass of electrons

Ge, Si 等の many-valley を持つ半導体では、図 2. 1(a) に示す様に conduction band は Brillouin zone の端、またはこれに又がった位置に存在し、energy surface は楕円体である。この場合の density-of-state effective mass m_n^* は、

$$m_n^* = N^{2/3} (m_l m_t^2)^{1/3} \quad (2. 5)$$

で与えられる。ここで、 N は conduction band 極小値の数、 m_l , longitudinal effective mass, m_t , transverse effective mass を表す。

2) Density-of-state effective masses of holes

以上の半導体の valence band は、 $k=0$ に極小値をもっているが、何れも二重に縮退しており、更に spin-orbit splitting による split band をもっている。また energy surface は球面ではなく、図 2. 1. (b) に示す様な歪んだ energy surface になっている。(k, p) 近似による valence band の底近傍の energy dispersion は²⁾,

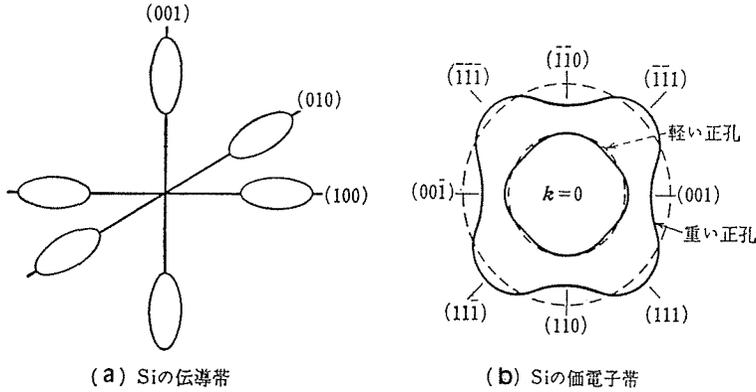


Fig. 2.1 Energy band of silicon. (a) Conduction band, (b) Valence band.

Table 1. Effective mass ratio of holes

Material	A	B	C ²	Light Hole	Heavy hole
Si	4.22	0.79	27.84	0.159748	0.586575
Ge	13.3	8.57	163.4	0.045527	0.218897
InP	6.28	4.17	38.9	0.090957	0.802675
GaAs	7.63	4.86	56.7	0.075941	0.590791
InAs	19.7	16.8	186.5	0.026902	0.555652
GaSb	11.7	8.19	122.6	0.481432	0.476144
InSb	35.0	31.4	437.5	0.014870	0.453105

$$E(k) = Ak^2 \pm \sqrt{(BK^2)^2 + C^2(K_x^2 K_y^2 + K_y^2 K_z^2 + K_z^2 K_x^2)} \quad (2.6)$$

で表される。通常は、異方性は小さいので、 $C \ll B$ として (2. 11) 式の第二項を展開して近似することが出来る。

このとき、holes の density-of-effective masses は、

$$m_{\pm}^* = m_0 / (A \pm B') (1 + 0.03333 \Sigma_{\pm} + 0.010507 \Sigma_{\pm}^2 - 1.8 \times 10^{-4} \Sigma_{\pm}^3 - 3 \times 10^{-5} \Sigma_{\pm}^4 + \dots) \quad (2.7.1)$$

となる。ここで、

$$B' = [B^2 + (C^2/6)]^{1/2}, \quad \Sigma_{\pm} = C^2 / [2 B' (A \pm B')] \quad (2.7.2)$$

である。+ は軽い hole, - は重い hole に対応する。

表1 に各種の半導体における A, B, C の値, および effective masses の値を示す。

valence band の有効状態密度は、以上の考察から

$$N_v = N_v^- + N_v^+ = 2(2\pi m_{\pm}^* kT/h^2)^{3/2} + 2(\pi m_{\pm}^* kT/h^2) \quad (2.13)^{3/2}$$

となる。

2.2 電気的中性条件と Fermi energy の決定

Donor と acceptor を共に含む半導体を考え、夫々の濃度を N_D, N_A としよう。この時の電気的中性条件は、

$$n + N_{\bar{A}} = p + N_{\dagger} \quad (2.14)$$

で与えられる。ここで、 N_{\dagger} 、 $N_{\bar{A}}$ は有限温度においてイオン化している donor および acceptor の濃度で、次式で与えられる：

$$N_{\dagger} = D_D - N_D \{1 + 1/g_c\} \exp[(E_D - E_F)/kT]^{-1} \quad (2.15.1)$$

$$N_{\bar{A}} = A_A - N_A \{1 + (1/g_v)\} \exp[(E_F - E_A)/kT]^{-1} \quad (2.15.2)$$

ここで、 g_c 、 g_v は不純物準位の縮退度、 E_D 、 E_A は各不純物の energy 準位である。

ここでの重要な問題点は、不純物準位が不純物濃度の関数であるということである。不純物濃が大きくなると、不純物原子間の波動関数の重なりが発生し、また、free carrier によるポテンシャルの screening 効果が著しくなるために、単純な水素様の波動関数からずれた波動関数になることは当然予想される。しかし、この問題では不純物による random なポテンシャルの効果を正しく考慮する必要がある。

(2.14)式は、Fermi energy を決定するための基本方程式であり、 n 、 p に以上で議論した条件下における carrier density の表式を代入することにより Fermi energy が決定され、carrier density はその Fermi energy によって一義的に決定されることになる。陽に表された (2.14) 式は、しかし、解析的には解けない超越方程式の形をしており、従って数値計算によって解を求めなければならない。この問題は、次節で取り扱う。

3. 数 値 計 算 例

(2.14) 式を

$$f(\eta) = n + N_{\bar{A}} - p + N_{\dagger}$$

と置こう。数値計算の手法は、この f を最小にする η を求め、これを使って carrier 密度、イオン化不純物濃度を決定することになる。ここで、注意することは、Fermi 積分の微分は、やはり Fermi 積分となるために、Newton 法のような微係数のデータを必要とする数値計算法は収束が極めて悪く適用外である。

“Secant” 法による計算は、やはり収束条件をしばしば満たさないで、今の場合には使用できない。結局、一番単純な “Bisection” 法が最も収束が早く、正確な解が得られる。

実際の数値計算は、収束時間を問題にしなければ、プログラマブルなポケット計算機で実行出来る内容である。ただし、温度が低い場合の計算を実行させると、一つのデータを求めるのに 10 時間程度の実行時間が必要になるので実際の役には立たない。本論文では、Mathematica 2.01 を使用して計算を行なっている。

図 3.1, 3.2 に Sb を dope した場合の Fermi energy の温度変化と、conduction band の電子密度の温度変化の計算例を示す。これらの計算には、Si の energy gap の温度変化を用いなければならないが、これには、図 3.3 に示す実験値を使用した。これらの縮退していない試料においては、Fermi energy は室温から温度を低下するに従って一旦上昇したのち再び温度の低下とともに減少する。電子濃度は、これに伴い、約 100 K 付近まで一定の値をとる。この領域は飽和領域といわれ、これから donor 密度を決定することが出来るが、その温度幅は donor 密度、及び donor のイオン化エネルギーにより変化するので、実際の飽和領域がどの程度の幅を持つかを計算しておく必要がある。低温の領域では、イオン化した donor の数が減少し、freeze-out していくのが分かる。

p-type の Si についても、全く同様な結果が得られる。p-type の場合には light hole band と

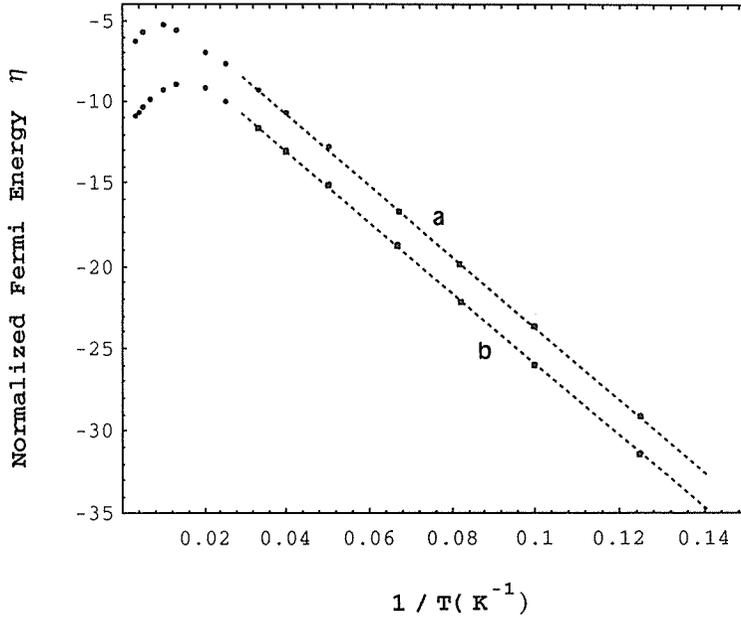


Fig. 3.1 Normalized Fermi energy as a function of reciprocal temperature.

(a) $N_D = 1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, (b) $N_D = 1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$.

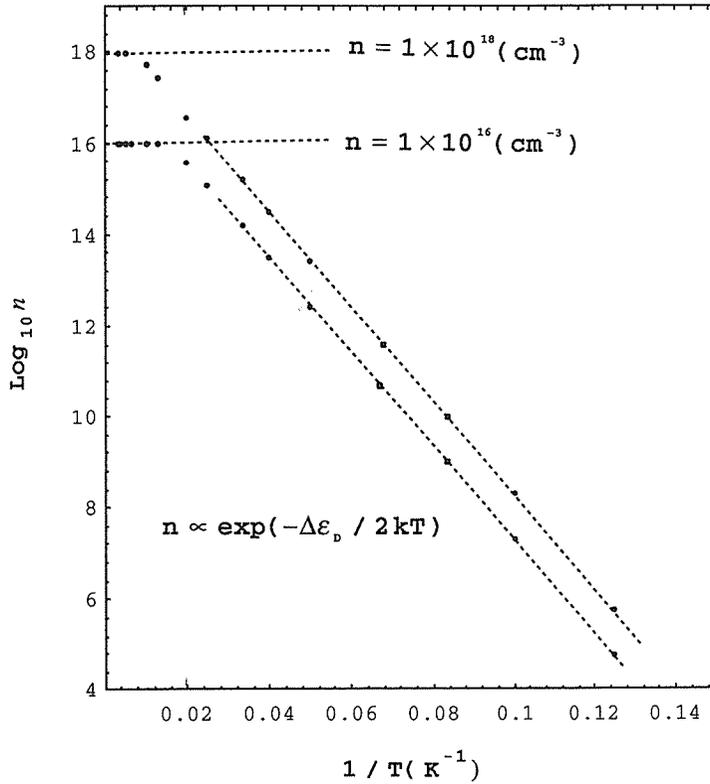


Fig. 3.2 Free electron density as a function of reciprocal temperature.

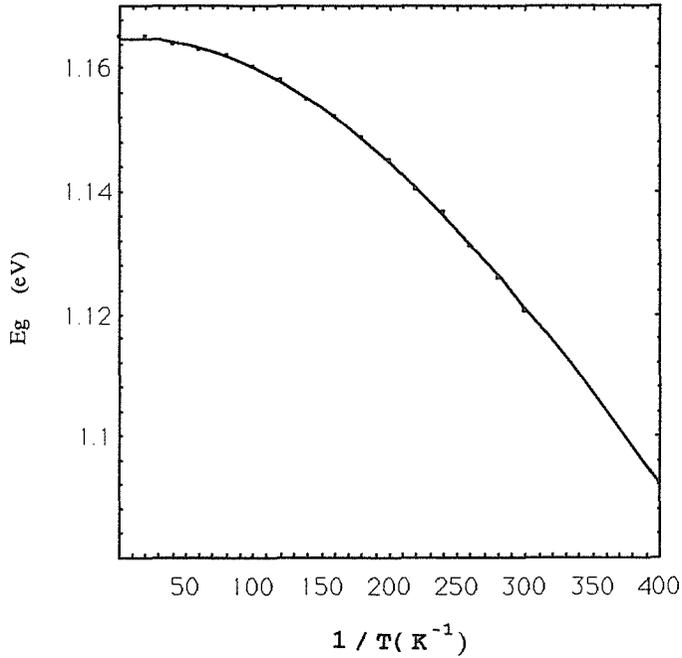


Fig. 3.3 Si energy gap versus reciprocal temperature.

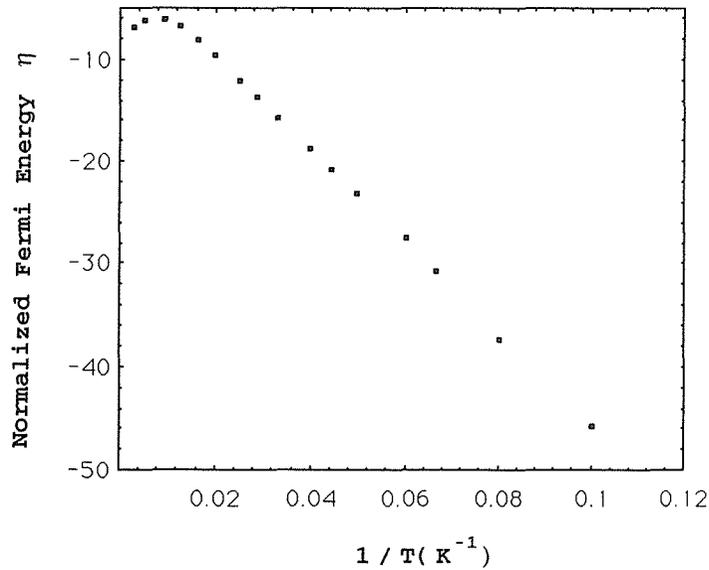


Fig. 3.4 Normalized Fermi energy versus reciprocal temperatures. Partially compensated n-type specimen.

heavy hole band の両方の寄与を考えなくてはならないが、実際には heavy hole band の状態密度が支配的である。図 3.4, 3.5 は、部分的に補償された Si(Sb, B を含む) の場合の Fermi energy と電子密度の計算例である。丁度、室温付近で全 donor の半分が完全に acceptor を埋めているの

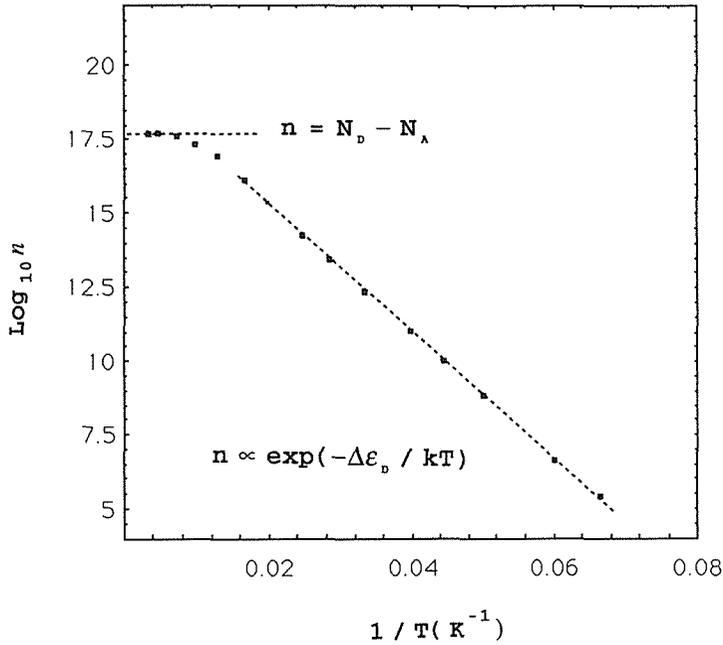


Fig. 3.5 Free electron density of partially compensated specimen as a function of reciprocal temperature.

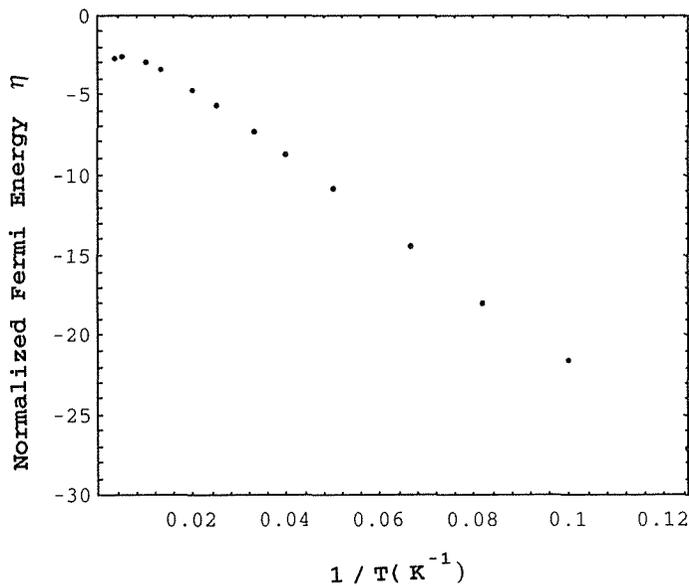


Fig. 3.6 Normalized Fermi energy versus reciprocal temperatures. Highly doped case.

で、これから $N_D - N_A$ が決定でき、activation type のプロットを T 無限大に外挿した値から N_A , N_D を独立に決定することが出来る。

図 3.6, 3.7 は高濃度の Sb を含む場合について、今までの比較的簡単な数値計算を適用した結果を示したものである。この特性は、Ge における Sb の様にイオン化エネルギーが小さい (9.6 meV) 不純物を $1 \times 10^{17} \text{mc}^{-3}$ 程度含む場合によく見られる特性であり、高温領域で、Fermi energy

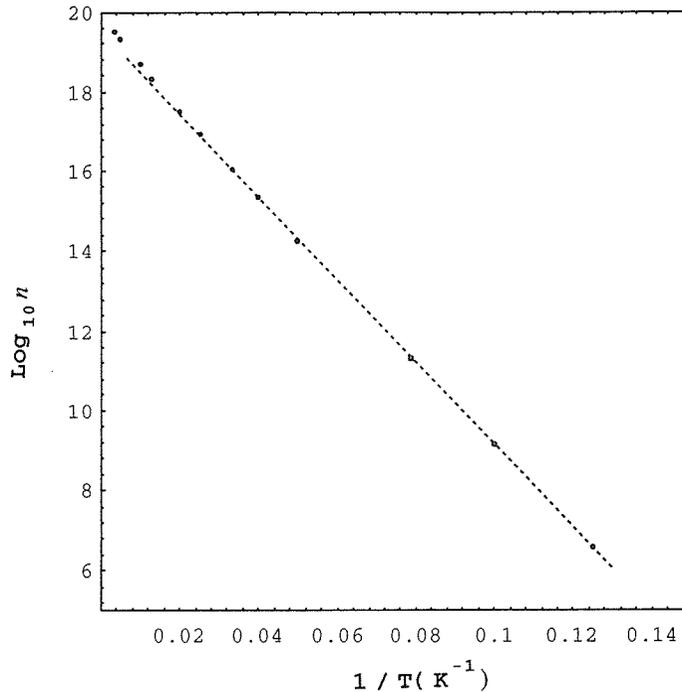


Fig. 3.7 Free electron density as a function of reciprocal temperatures. Highly doped case.

が Maxwell 分布からずれを起こしている。この様な高い不純物濃度を持つ Si の実験結果は、計算に示す様な温度変化を持たない。むしろ、金属的な振るまいをすることから、この程度の donor 密度になると電子系は完全に縮退し、Fermi energy は conduction band の中に入り込んでいると考えられる。

以上の状態が発生する原因として、二つのことを考慮する必要がある。一つは、donor の波動関数の重なりが大きくなり不純物帯を構成し、それが conduction band に潜り込む効果であり、他の一つは、conduction band の電子状態がランダムな不純物ポテンシャルによって変調され、band tailing をもたらす効果である。

Band tailing の効果は、Kane³⁾ により Thomas-Fermi 近似を使って解析されており、高密度の浅い不純物を含む場合の状態密度は、

$$p(E) = y(E/x) m^{*3/2} (2x) V \pi^{-2} h^{-3} \quad (2.11.1)$$

$$y(x) = \pi^{-1/2} \int_{-\infty}^x (x-\delta)^{1/2} \exp(-\delta^2) d\delta \quad (2.11.2)$$

で与えられる。ここで、

$$x = (e^2/\epsilon)(4\pi n/k_D)$$

で、 k_D は Thomas-Fermi の reciprocal screening length である。Thomas-Fermi density-of-state

$y(x)$ は、図 3.8 に示すような値を持ち、従って conduction band の端 ($x=0$) よりもエネルギーの低いところに有限な状態密度を持つ様になる。低エネルギー側では、状態密度は、 $\exp(-E^2/x^2)$ に比例することが分かる。

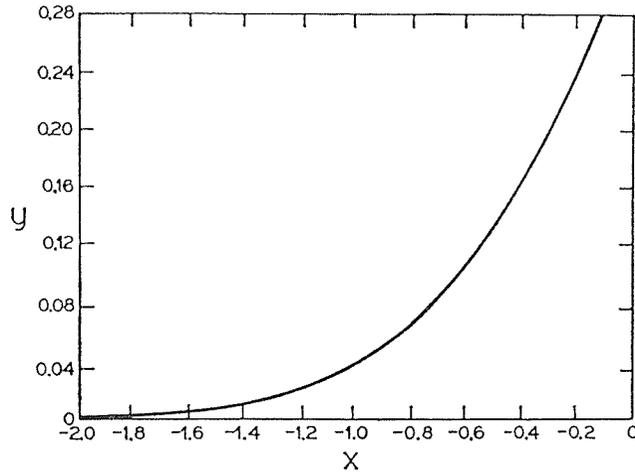


Fig. 3.8 Thomas-Fermi density of state versus energy in dimensionless variables.

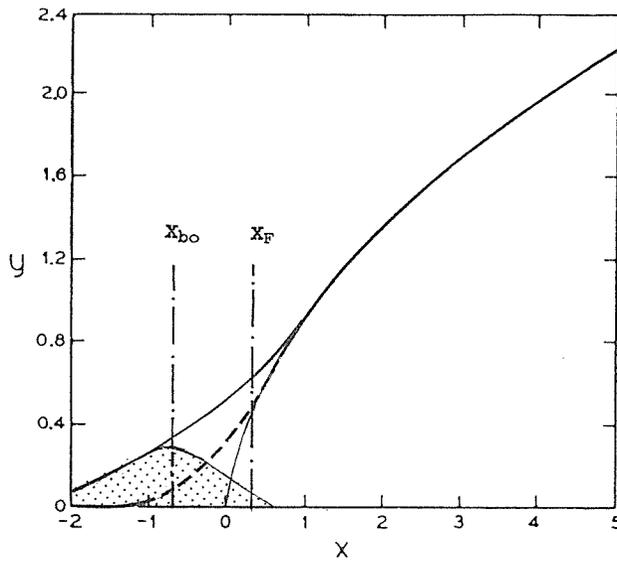


Fig. 3.9 Broadening of impurity level and tailing of the band edge. x_{bo} , normalized binding energy without the broadening, x_F , normalized Fermi energy.

一方、不純物のレベルのひろがり⁴⁾,

$$p(x) = N_D / \pi^{1/2} x \exp(x + \Delta E_D / x) \quad (2.12)$$

で与えられる。以上の結果を図 3.9 に示す。この結果より、Ge, Si では、 $N_D > 10^{19} \text{cm}^{-3}$ で、非縮退半導体から縮退半導体へ変化し、energy gap は減少し、Fermi energy は、conduction band の内部に入り込むことになる。以上の解析を拡張すると、浅い不純物のイオン化エネルギーは、電子濃度の関数となることが理解される。従って、図 3.2 における数値計算は、 $N_D = 1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の場合には、この点の補正を必要とする。

4. ま と め

半導体における carrier の密度をより正確に求めるための iterative な数値解析法を提示し、現在、半導体エレクトロニクス材料として最もよく使用されている。Si についてこれを適用した数値解析例の幾つかを示した。

i) 浅い不純物の濃度が 10^{17}cm^{-3} 以下の場合には、単純な数値計算により正確な carrier 密度、イオン化不純物濃度が Fermi energy から一義的に決定される。これらの数値計算には、“Bisection”法が最も収束が早く、正確な解を容易に得られる。

ii) 浅い不純物濃度が i) より大きい領域では、不純物帯による広がり、ランダムポテンシャルによる band 端の tailing を (2. 11), (2. 12) 式により考慮する必要がある。

iii) Thomas-Fermi 近似では、電子の運動エネルギーの局在を考慮していないので、それが効果を持つ場合の問題は未解決である。

iv) 極低温では、不純物濃度が低い場合でも、carrier のホッピング伝導が存在するので、実験的に carrier 密度を決定するには、その点の考慮が必要になる。

References

- 1) J. Blakemore, Semiconductor Statistics, (Pergamon), (1962)
- 2) E. O. Kane, Semiconductors and Semimetals, Vol. 1, Chapt. 3, (1966), 75-100.
- 3) E. O. Kane, Phys. Rev., 131, (1963), 79.
- 4) M. I. Dyakonov, A. L. Efros, and D. L. Mitchel, Phys. Rev., 180, (1969), 813.