

基于第一性原理研究杂质补偿对硅光电性能的影响*

王秀宇[†] 王涛 崔雨昂 吴溪广润 王洋

(天津大学微电子学院, 天津市成像与传感微电子技术重点实验室, 天津 300072)

(2023 年 11 月 16 日收到; 2024 年 3 月 15 日收到修改稿)

通过磷 (P) 和硼 (B) 共掺杂在硅禁带中构建了 P⁺/B 局域态能级, 形成了具有杂质补偿结构的硅. 采用基于密度泛函理论框架下的第一性原理研究了杂质补偿硅 (n/p-SiC) 的电子态密度、介电函数和折射率等光电性能. 态密度研究表明, 相同浓度 P 和 B 掺杂 (12.5%) 的 n-Si 和 p-Si 被完全杂质补偿后, 费米能级位于两相邻态密度峰构成的谷底, 且态密度不为零. 在介电函数和折射率研究中, 发现 n-SiC 在掺杂比例 $C_B/C_{P0} = 0.25$ 时, 在低能区具有最大的介电函数和最大折射率. 此外, 对比本征硅及其掺杂物的介电常数实部 (Re), 发现如下规律: 在 $E > 4$ eV 的高能区, 本征 Si, n/p-Si 和 p-SiC 的 Re 为负值; 而在 $0.64 < E < 1.50$ eV 的低能区, n-SiC 在掺杂比例 $C_B/C_{P0} = 0.25$ 时的 Re 为负值; 这表明在此掺杂比例下 n-SiC 能在更低的能量下就能获得较好的金属性, 从而揭示了其价带电子更易被低能量的长波长光激发. 理论研究表明, n-SiC 在掺杂比例 $C_B/C_{P0} = 0.25$ 时具有较好的光电性能, 可能与 n-Si 被 B 杂质补偿后部分 Si—Si 键变成 Si—B 键的同时产生的 Si 悬挂键以及在 Si 禁带中形成的局域态能级有关.

关键词: 第一性原理, 态密度, 杂质补偿硅, 光学性质

PACS: 63.20.dk, 61.72.uf, 71.20.-b, 74.25.Gz

DOI: 10.7498/aps.73.20231814

1 引言

硅基 CMOS 器件具有功耗低、热稳定性高和结构对称且易设计等优点^[1], 在大规模集成电路中应用广泛^[2-4]. 对于 CMOS 器件, 其 PMOS 和 NMOS 的源/漏区通常通过杂质补偿在 N 阱 (n-Si) 和 P 阱 (p-Si) 上进行重掺杂形成, 且源/漏区杂质浓度比其阱浓度一般至少高 2 个数量级^[5]. 对于完全或接近完全杂质补偿的硅 (补偿杂质与被补偿杂质浓度的数量级相近), 由于载流子少、阻值大, 通常认为其性能与本征硅相近^[6], 无明确的潜在应用前景, 因此对这种硅及其光电性能很少进行研究.

当对 n-Si 和 p-Si 分别进行杂质补偿时, 硅的

禁带中形成了局域能级, 本课题组针对此问题进行了初步研究^[7]; 发现杂质补偿硅的光吸收性能不同于本征硅, 前者在近红外区仍具有较强的光吸收, 而后者在近红外区无吸收. 杂质补偿硅的这种光吸收性能在硅基光电探测器, 如 CMOS 图像传感器 (CIS) 中具有重要的潜在应用价值. 根据硅禁带宽度 (E_g) 与吸收波长 (λ) 的关系 ($\lambda = 1240/E_g$), 硅基光电探测器理论上能够响应的最大波长不超过 1100 nm^[8-11]. 基于这一原因, 传统 CIS 的钳位光电二极管 (PPD) 通常采用深 N 阱 (n-Si) 结构^[12], 以提高其对光的利用率. 但在 PPD 设计时, 其 N 阱通常不超过 3 μm , 原因如下: 深 N 阱结构对离子注入工艺要求较高, 需通过高能离子注入才能实现^[13,14]; 入射光会在相邻的深 N 阱像素间发生显

* 国家自然科学基金 (批准号: 62174118) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: wxy@tju.edu.cn

著的横向串扰^[15,16]. Li 等^[17]对 CIS 像素的 PPD 进行了研究, 他们设计的 N 阱 (由 N1/N2/N3 三层组成) 深度为 2.8 μm . 在 CIS 像素设计中, 在满足阱容量的条件下, 如将上述 N 阱结构中的 N3 层用杂质补偿结构取代, 不仅能够实现近红外吸收, 还能降低 N 阱的深度. 虽然杂质补偿硅在 CIS 中具有潜在应用前景, 但目前对这种材料及其性能研究较少. 本课题组虽然已对杂质补偿硅的近红外光吸收性能进行了初步研究^[7], 但对其介电函数、折射率和反射率等性能还不了解. 本文采用第一性原理, 针对杂质补偿硅的上述性能进行了研究, 以全面、深入地了解其光电性能, 从而为在光电探测器领域中的应用奠定了理论基础.

2 模型建立与计算方法

2.1 理论模型

研究中, 为获得合理的结论, 需对杂质补偿硅在相同掺杂浓度下进行对比分析. 对于离子注入工艺, 由于实验上不易实现相同浓度的掺杂, 因此在这种情况下, 第一性原理应是研究前述所提问题的合适方法.

对具有金刚石型结构的单晶硅构建晶胞模型: 晶格常数为 $a = b = c = 0.547 \text{ nm}$, 晶面角 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 计算时体系采用 $2 \times 2 \times 1$ 的超晶胞, 分别用掺杂原子磷 (P) 和硼 (B) 替代超晶胞中的硅 (Si) 原子, 如图 1(a)–(d) 所示. 为便于在相同浓度下进行性能比较, 在未进行杂质补偿前, n-Si 和 p-Si 中 P 和 B 的初始浓度相同 ($C_{P0} = C_{B0} = 12.5\%$). 然后依次对图 1(c)(n-Si) 和图 1(d)(p-Si) 中的 1–4 位置的 Si 原子用补偿杂质原子进行替换, 形成基于共掺杂的杂质补偿模型, 杂质补偿后的 n-Si 和 p-Si 分别用 n-Sic 和 p-Sic 表示.

基于密度泛函理论, 本文采用第一性原理的超软赝势平面波方法研究 n-Si 和 p-Si 杂质补偿. 首先将掺杂后的体系进行几何结构优化, 得到体系的稳定结构. 其次在晶格参数和原子位置均已优化的情况下, 计算杂质补偿硅的电子态密度; 相关计算都是通过 Materials Studio 2020 中的 CASTEP 模块进行, 计算中交换相关势采用了带 Perdew-Burke-Ernzerhof 函数的广义梯度近似^[18,19]. 经收敛性测试平面波截断能设置为 390 eV, 布里渊 k 点网络设置为 $8 \times 8 \times 8$, 每个原子上力的收敛

准则小于 $0.01 \text{ eV/\AA}$. 晶格应力、能量收敛容限和最大位移的阈值分别为 0.02 GPa, $5.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ 和 $5.0 \times 10^{-4} \text{ \AA}$. 最后通过光学性质计算, 研究了杂质补偿硅的介电函数、折射率和反射率.

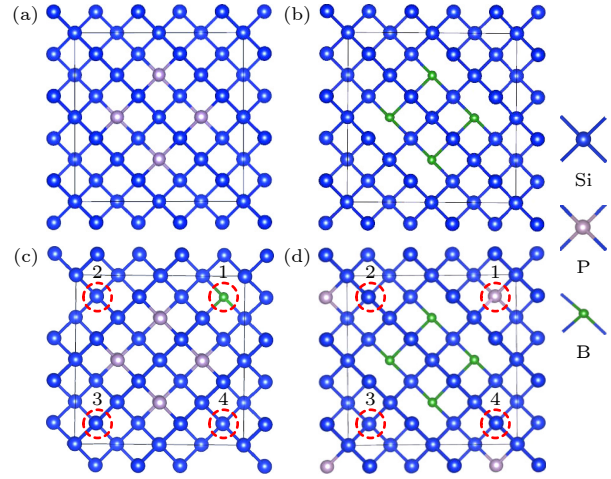


图 1 n-Si (a) 和 p-Si(b) 及其杂质补偿模型 (c), (d)

Fig. 1. Models of n-Si (a) and p-Si (b) and their impurity compensated counterparts (c), (d).

3 结果与讨论

3.1 杂质补偿硅的电子态密度

与传统硅器件 (如单阱或双阱 CMOS 器件) 杂质补偿不同的是, 本文 B 和 P 杂质补偿浓度差别不超过 1 个数量级. 此外, 本课题组已对本征 Si, n-Si 和 p-Si 的电子态密度进行了详细的分析^[7], 因此本文重点研究杂质补偿硅的电子态密度.

3.1.1 基于杂质补偿 B 对 n-Si 电子态密度的影响

图 2(a)–(d) 中补偿杂质 B 的浓度 (C_B) 与 n-Si 中 P 的初始浓度 (C_{P0}) 之比 (C_B/C_{P0}) 分别为 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 浓度差别较小, 不超过 1 个数量级. 图 2 表明, 基于共掺杂, B 杂质补偿形成的 n-Sic 具有如下特点. 1) 在费米能级 (E_F) 处的高能级价带区和低能级导带区, n-Sic 的 TDOS 主要由 Si-3p, P-3p 和 B-2p 贡献. 2) 在 E_F 附近有两个峰: 左侧的峰对应价带顶区 (记为 V_T 峰), 右侧的峰对应导带底区 (记为 C_B 峰), E_F 则位于这两个峰所形成的谷 (记为 V_T-C_B 谷) 底附近. 随着补偿杂质 B 的增加, n-Si 的 E_F 向低能的 V_T-C_B 谷底漂移; 同时 TDOS 峰值强度变小, 这表明 B 杂质补偿使 n-Si 中的载流子变少. 3) 当 n-Si 被完全杂质补偿

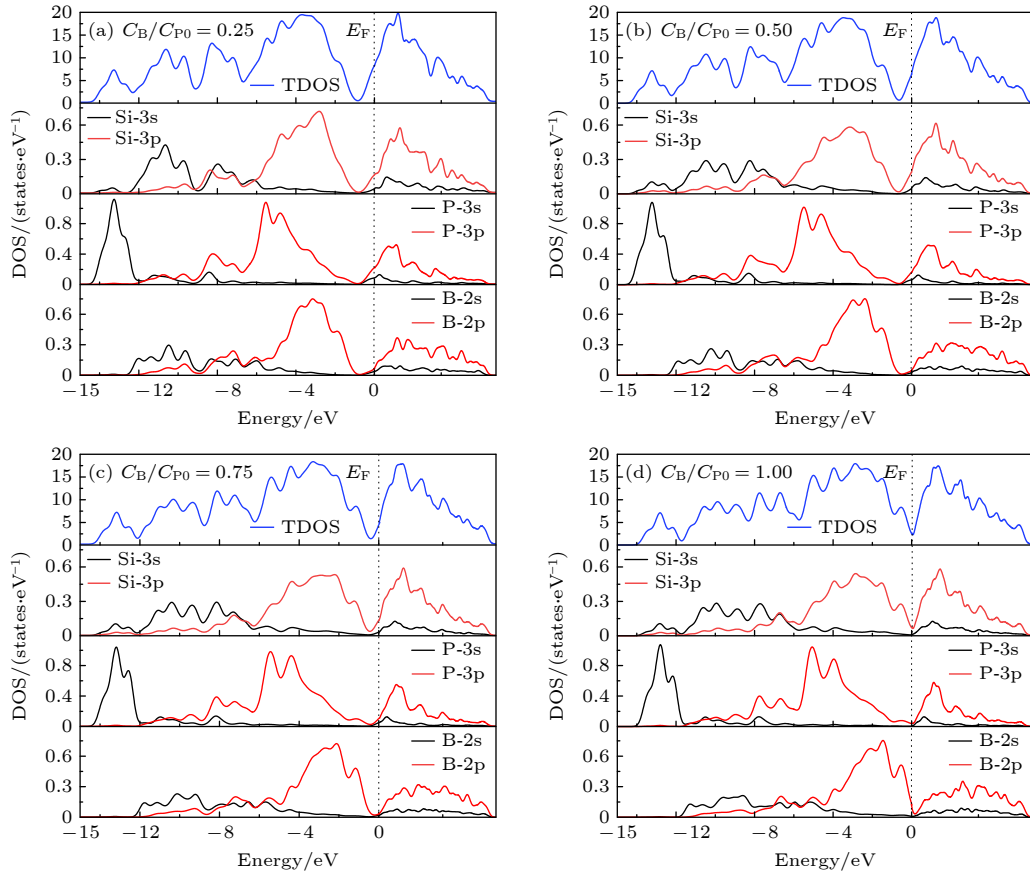


图 2 基于不同共掺杂浓度比的 n-SiC 态密度

Fig. 2. Density of states (DOS) of n-SiC based on different co-doping concentration ratios.

时 (图 2(d)), E_F 位于 V_T-C_B 谷底, 表明此时 n-SiC 的价带/导带没有空穴/电子, 但这与本征硅的 E_F 偏离 V_T-C_B 谷底稍有不同 [7]. 这种差异性可能与以下因素有关: 1) 当 n-Si 被完全杂质补偿后, 在硅禁带中形成了 B 和 P^+ 局域态能级, 此时 n-SiC 中无中性 P 原子, 因此导带上没有来自杂质 P 的激发电子; 2) 由于 B 能级位于价带顶附近, 因此所形成的 B 负电场能抑制价带顶电子激发至导带; 3) 对于非完全杂质补偿 n-SiC, 其 E_F 在导带区, 这表明导带上仍有高能电子. 此外, 图 2(d) 中 n-Si 完全杂质补偿后, E_F 虽位于 V_T-C_B 谷底, 但谷底处的 TDOS 不为零, 这与赝能隙 (pseudo-bandgap) 有关 [20], 宽的赝能隙反映了掺杂体系显著的共价性特征.

3.1.2 基于杂质补偿 P 对 p-Si 电子态密度的影响

图 3(a)–(d) 中补偿杂质 P 的浓度 (C_P) 与 p-Si 中 B 的初始浓度 (C_{B0}) 之比 (C_P/C_{B0}) 分别为 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 两种杂质浓度数量级上的差

异性与 n-Si 杂质补偿相同. 图 3 表明, 基于共掺杂, P 杂质补偿形成的 p-SiC 具有如下特点: 1) 在 E_F 处的高能级价带区和低能级导带区, p-SiC 的 TDOS 主要由 Si-3p, B-2p 和 P-3p 贡献; 2) 随着补偿杂质 P 的增加, p-Si 的 E_F 向高能 V_T-C_B 谷底漂移, 同时 TDOS 峰值强度变小, 这表明 P 杂质补偿使 p-Si 中的载流子变少; 3) 当 p-Si 被完全杂质补偿时 (图 3(d)), E_F 位于 V_T-C_B 谷底处, 且谷底处的 TDOS 不为 0, 这表明此时 p-SiC 的价带/导带没有空穴/电子, 其原因与完全杂质补偿 n-SiC 相同; 4) 对于图 3(a)–(c) 中的非完全杂质补偿 p-SiC, 其 E_F 在价带区, 这表明价带上部分电子激发至 B 杂质能级.

上述态密度研究表明, 硅杂质补偿后, 所形成的 P^+/B 杂质能级改变了其在 E_F 处的电子态; 随后的光学性能研究表明, 杂质补偿也改变了硅的光学性能.

3.2 光学性质

半导体材料的电子结构与光学性质有着密切

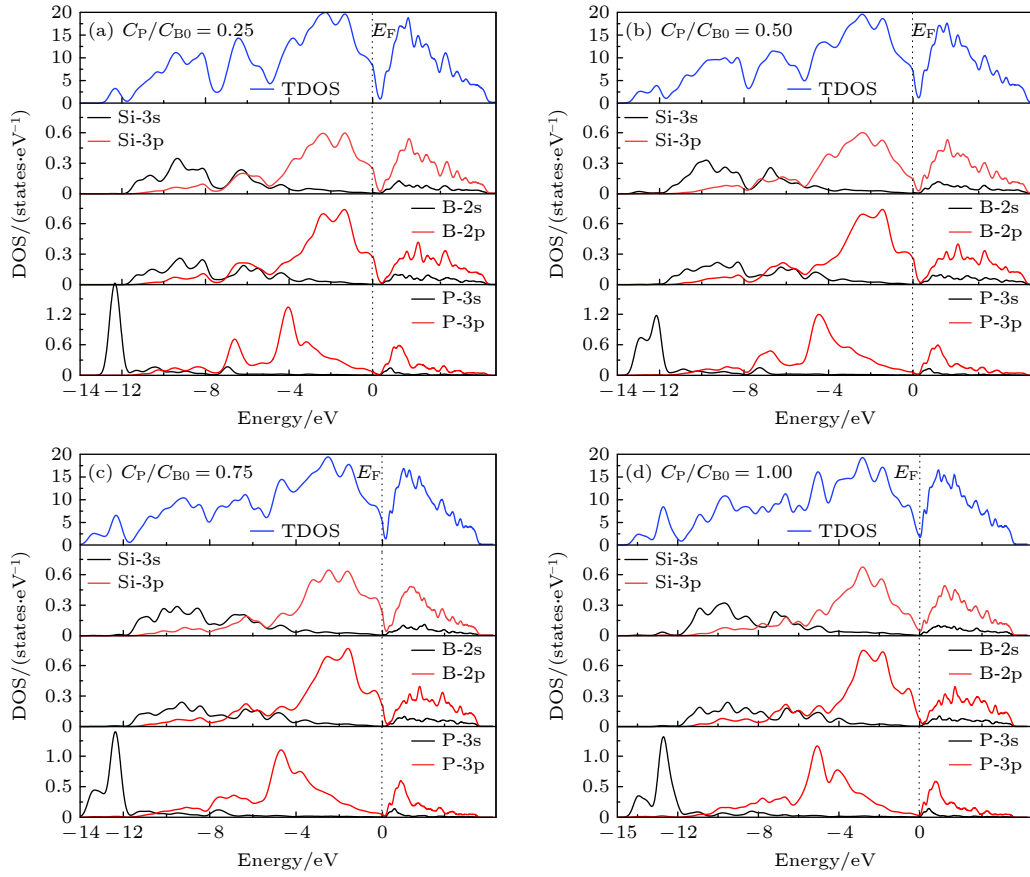


图 3 基于不同共掺杂浓度比的 p-Si 态密度

Fig. 3. DOS of p-Si based on different co-doping concentration ratios.

的关系, 不同状态之间的电子跃迁是由光吸收或发射引起的, 复介电函数能反映电子跃迁的微观变化:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (1)$$

同时, 半导体硅的介电常数遵循洛伦兹模型, 因此也可以用下式直观地描述介电响应机制, 从而更清楚地揭示半导体带隙和介电响应的关系^[21,22]:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{e^2 N}{m^* \varepsilon_0} \sum_{j=1}^2 \left[\frac{\omega_{j0}^2 - \omega^2}{(\omega_{j0}^2 - \omega^2)^2 + (\omega/\tau)^2} + i \frac{\omega/\tau}{(\omega_{j0}^2 - \omega^2)^2 + (\omega/\tau)^2} \right], \quad (2)$$

式中 $\varepsilon_1(\omega)$ 为介电函数实部, 表示半导体在外电场 (E) 作用下的极化程度; $\varepsilon_1(\omega)$ 越大代表极化能力越强, 其中 $E = 0$ eV 时的 $\varepsilon_1(\omega)$ 称为静态介电常数. $\varepsilon_2(\omega)$ 为介电函数的虚部, 表示形成电偶极子 (如激子) 所需要消耗的能量, 与施主能级或价带电子的跃迁有关; 虚部越大表明电子吸收光子的可能性越大, 激发态的电子数越多, 跃迁的概率就越大.

由于 $\varepsilon_2(\omega)$ 反映了固体能带结构和其他各种光谱信息, 因此对任何材料来说都很重要, 在材料性能研究中它作为沟通带间跃迁微观物理过程与固体电子结构的桥梁^[23].

其他的光学性质可由 $\varepsilon_1(\omega)$ 和 $\varepsilon_2(\omega)$ 推导出, 如反射率 $R(\omega)$ 和吸收系数 $\alpha(\omega)$ 等. 从某种意义上说, $\varepsilon(\omega)$ 比宏观光学常数更能表征材料的物理特性, 更易与物理过程的微观模型及固体的微观电子结构联系起来. 由于硅及其掺杂物的光吸收主要发生在可见光和近红外光区, 因此本文重点研究了杂质补偿硅在低能区的光学性能. 为分析杂质补偿对硅光学性能的影响, 也对本征硅及单一杂质掺杂硅的光学性能进行了研究, 用于对比分析.

3.2.1 介电函数分析

图 4 为本征硅和掺杂硅的介电函数实部 (Re) 和虚部 (Im), 对比分析可得如下结论. 1) 图 4(a) 表明, 本征硅的静态介电函数 $\varepsilon_1(0) = 12$, 与实验值 ($\varepsilon_r = 11.7$ ^[24]) 基本一致; P 和 B 掺杂使所形成 n-Si 和 p-Si 的 $\varepsilon_1(0)$ 增加, 分别为 40 和 55. 2) 图 4(a)

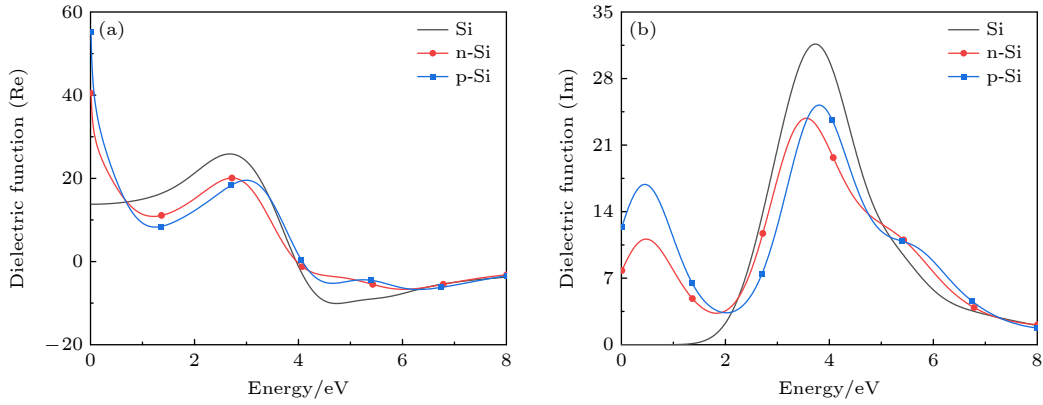


图 4 B/P 掺杂对硅介电函数的影响

Fig. 4. Effect of B/P doping on the dielectric function of silicon.

中, 在 $E < 0.7$ eV 的低能区, 硅的实部小于 n-Si 和 p-Si 的实部; 在 $0.7 < E < 3.5$ eV 的中能区, 硅的实部大于 n-Si 和 p-Si 的实部; 对于 $E > 6$ eV 的高能区, 两种掺杂硅的 $\varepsilon_1(\omega)$ 逐渐接近本征硅的值. 以上分析表明, 掺杂对硅低能区的影响大于高能区. 3) 图 4(b) 中, 当 $E < 1.8$ eV (低能区) 时, p-Si 的 $\varepsilon_2(\omega)$ 大于 n-Si 的 $\varepsilon_2(\omega)$, 这表明前者的电子跃迁强度大于后者. 4) 图 4(b) 表明, P/B 掺杂使本征硅在低能区形成一个新的介电峰, 且 p-Si 的峰比 n-Si 的强; 在 $1.8 < E < 5$ eV 的中能区, 硅掺杂前后介电峰的位置基本相同, 但本征硅峰的强度大于掺杂硅峰的强度. 5) 在 $E > 5$ eV 的高能区, 两种掺杂硅的 $\varepsilon_2(\omega)$ 与本征硅的相近. $\varepsilon_2(\omega)$ 对比表明, B 和 P 掺杂后, 前者使硅具有更强的电子跃迁强度, 这可能与 B 掺杂使硅产生悬挂键有关^[7].

图 5 为基于杂质补偿硅的介电函数实部 (Re) 和虚部 (Im), 对比分析可得如下结论. 1) 图 5(a) 表明, 在低能区, 随着补偿杂质 P 浓度的增加, p-Si 静态介电函数 $\varepsilon_1(0)$ 逐渐减小, 在 $C_P/C_{B0} = 0.75$ 时静态介电函数 $\varepsilon_1(0) = 12$, 与本征硅相同. 当 p-Si 被 P 完全补偿时, 其静态介电函数 $\varepsilon_1(0) = 20$, 比本征硅大, 这表明完全杂质补偿硅的性能与本征硅的不同. 2) 图 5(b) 表明, p-Sic 第一介电峰的位置和未杂质补偿 p-Si 峰值位置相同; 随着补偿杂质 P 浓度的增大, 第一介电峰的强度变弱, 这与 p-Sic 中杂质补偿所形成的 $P^+ \cdots B$ 电偶极子 (即激子) 有关; 在低能区, $P^+ \cdots B$ 激子的形成使得 p-Sic 电子跃迁强度比 p-Si 的低. 第二介电峰的强度随补偿杂质 P 浓度的增加而增大, 且峰向低能区漂移, 这表明在中能区, $P^+ \cdots B$ 激子解离, 并作为中间能级改变了 p-Si 的光电子跃迁. 3) 图 5(c) 表

明, 当 $C_B/C_{P0} = 0.25$ 时, $\varepsilon_1(0) = 290$, 远大于 n-Si 和其他杂质补偿硅的 $\varepsilon_1(0)$. 当 $C_B/C_{P0} = 1.0$ 时, $\varepsilon_1(0) = 19$, 高于本征硅, 这进一步说明完全杂质补偿硅的性能与本征硅的不同. 在中能区, $C_B/C_{P0} = 0.25$ 的 n-Sic 具有最小的 $\varepsilon_1(\omega)$; 而其他 n-Sic 的 $\varepsilon_1(\omega)$ 与 p-Sic 的 $\varepsilon_1(\omega)$ 变化规律相同, 均表现为随补偿杂质浓度的增加而增加. 而在高能区, n-Sic 的 $\varepsilon_1(\omega)$ 与 n-Si 的无明显差异. 4) 图 5(d) 表明, n-Sic 第一介电峰的位置和 n-Si 的峰值位置基本相同. 当 $C_B/C_{P0} \leq 0.75$ 时, n-Sic 的 $\varepsilon_2(\omega)$ 比 n-Si 的 $\varepsilon_2(\omega)$ 大, 且当 $C_B/C_{P0} = 0.25$ 时, 所得到的 n-Sic 具有最大的 $\varepsilon_2(\omega)$. 第二介电峰的强度随补偿杂质 B 浓度的增加而增大, 且峰向低能区漂移, 这表明补偿杂质 B 改变了 n-Si 的光跃迁, 该变化规律与 P 杂质补偿 p-Si 相同.

此外, 当材料的 Re 为负值时, 表明其具有金属性^[22]. 对比图 4 及图 5 介电常数实部 Re 发现如下规律: 当 $E > 4$ eV 时, 本征 Si, n/p-Si 和 p-Sic 的 Re 为负值; 当 $0.64 < E < 1.50$ eV 时, n-Sic ($C_B/C_{P0} = 0.25$) 的 Re 为负值. 这表明在此掺杂比例下, n-Sic 在更低的能量下就能获得较好的金属性, 从而揭示了其价带电子更易被低能量的长波长光激发, 表现出与 Si, n/p-Si 和 p-Sic 不同的光电性能. 这可能与 Si 悬挂键及其在 Si 禁带中形成的局域态能级有关^[7].

3.2.2 复折射率分析

复折射率与复介电常数之间存在如下关系^[25]:

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega)}{2}} \approx \sqrt{\varepsilon_1(\omega)}, \quad (3)$$

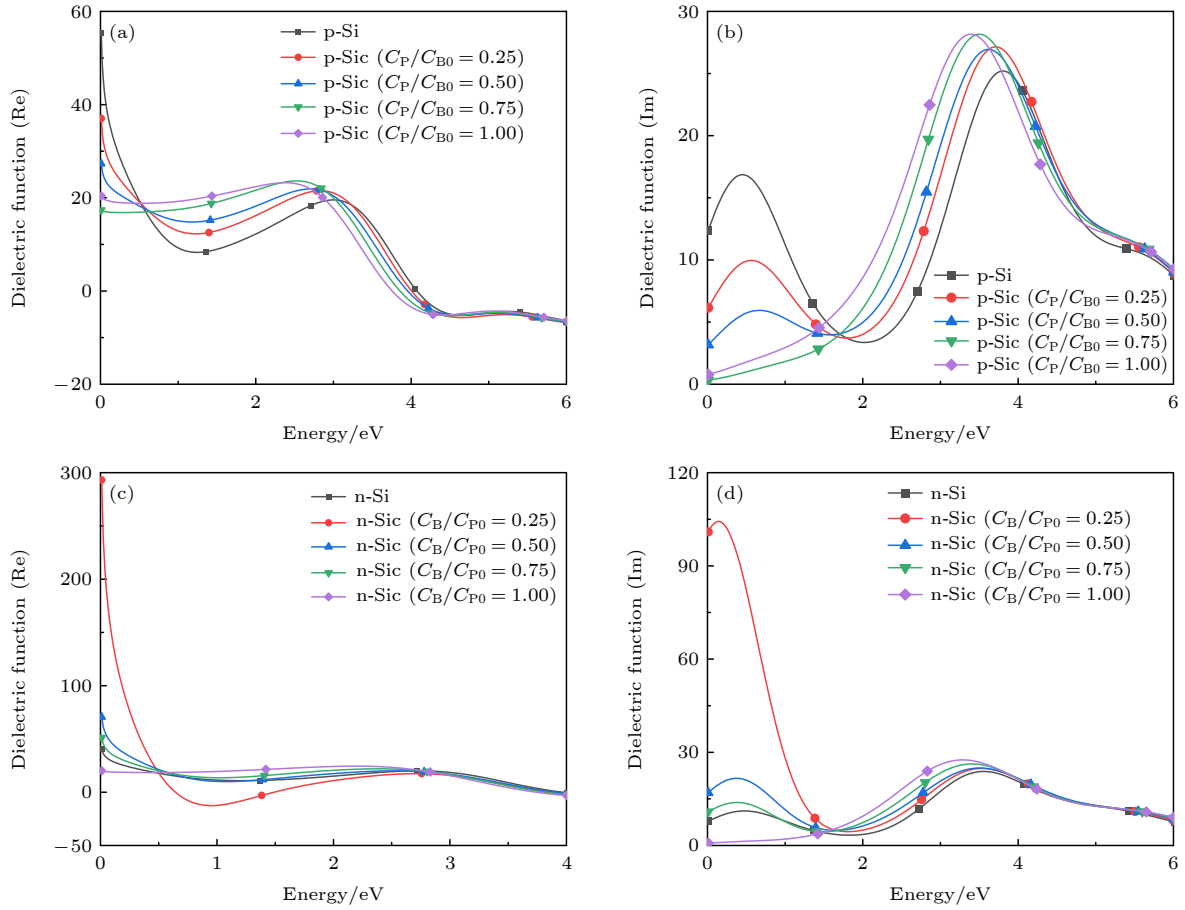


图 5 基于不同共掺杂浓度比的杂质补偿硅介电函数

Fig. 5. Dielectric functions of impurity compensated Si based on different co-doping concentration ratios.

$$k = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2}} \approx \frac{\varepsilon_2(\omega)}{2n}, \quad (4)$$

其中实部 n 为折射率, k 为消光系数 (也反映介质对光的吸收), 它与吸收系数 α 的关系可表示为

$$\alpha(\omega) = \frac{2k\omega}{c}. \quad (5)$$

图 6 为本征硅、B/P 掺杂硅和杂质补偿硅的复折射率实部 (n) 和虚部 (k), 对比分析可得如下结论. 1) 图 6(a) 表明, 本征硅的折射率 $n_0 = 3.5$, 与实验结果 ($n_0 = 3.48^{[26]}$) 接近. 2) 在 $E < 1$ eV 的低能区, P/B 掺杂均使硅的折射率增大, 且掺杂硅折射率变化趋势基本一致. 这种低能区高折射率的特性有利于促进硅荧光板在红外光区以及可见光区的研究和应用^[27]. 3) 在 $1 < E < 4.5$ eV 的中能区, B/P 掺杂使硅的折射率变小. 在 $E > 7$ eV 的高能区, B/P 掺杂对硅的折射率影响较小, 此时折射率趋于 0.3; 这与图 7 中该能量范围的反射率趋近于 0.7 是对应的, 表明硅在这一能量范围

呈现出金属反射特性^[28]. 4) 图 6(c) 表明, 杂质补偿对 n-Si/p-Si 折射率的影响主要体现在中、低能区, 在高能区这种影响不明显. 在低能区, n-Si 杂质补偿后折射率增加 (图 6(c) 和 图 6(d)), 而 p-Si 杂质补偿后折射率降低 (图 6(e)). 当 n-Si/p-Si 完全杂质补偿时, 其折射率均略高于本征硅, 这进一步表明完全杂质补偿硅的性能不同于本征硅. 5) 当 $C_B/C_{P0} = 0.25$ 时, n-Sic 在低能区具有最大的折射率 (图 6(c)), 同时, 折射率随着入射光子能量的增大而迅速减小. 6) 由 (6) 式可知, 消光系数在低能区的变化趋势与光吸收系数相同^[7], 图 6(b), (d), (f) 则证明了这一规律性. 对于图 6(d) 表示的 n-Sic 和图 6(f) 表示的 p-Sic, 在低能区, 杂质补偿使 n-Si 的消光系数增加 (完全杂质补偿除外)、p-Si 的消光系数减小.

此外, 在上述介电函数和折射率分析中, 分别观察到 n-Sic 在掺杂比例 $C_B/C_{P0} = 0.25$ 时 (图 5(c) 和 图 6(d)), 在低能区具有最大的介电函数和最大

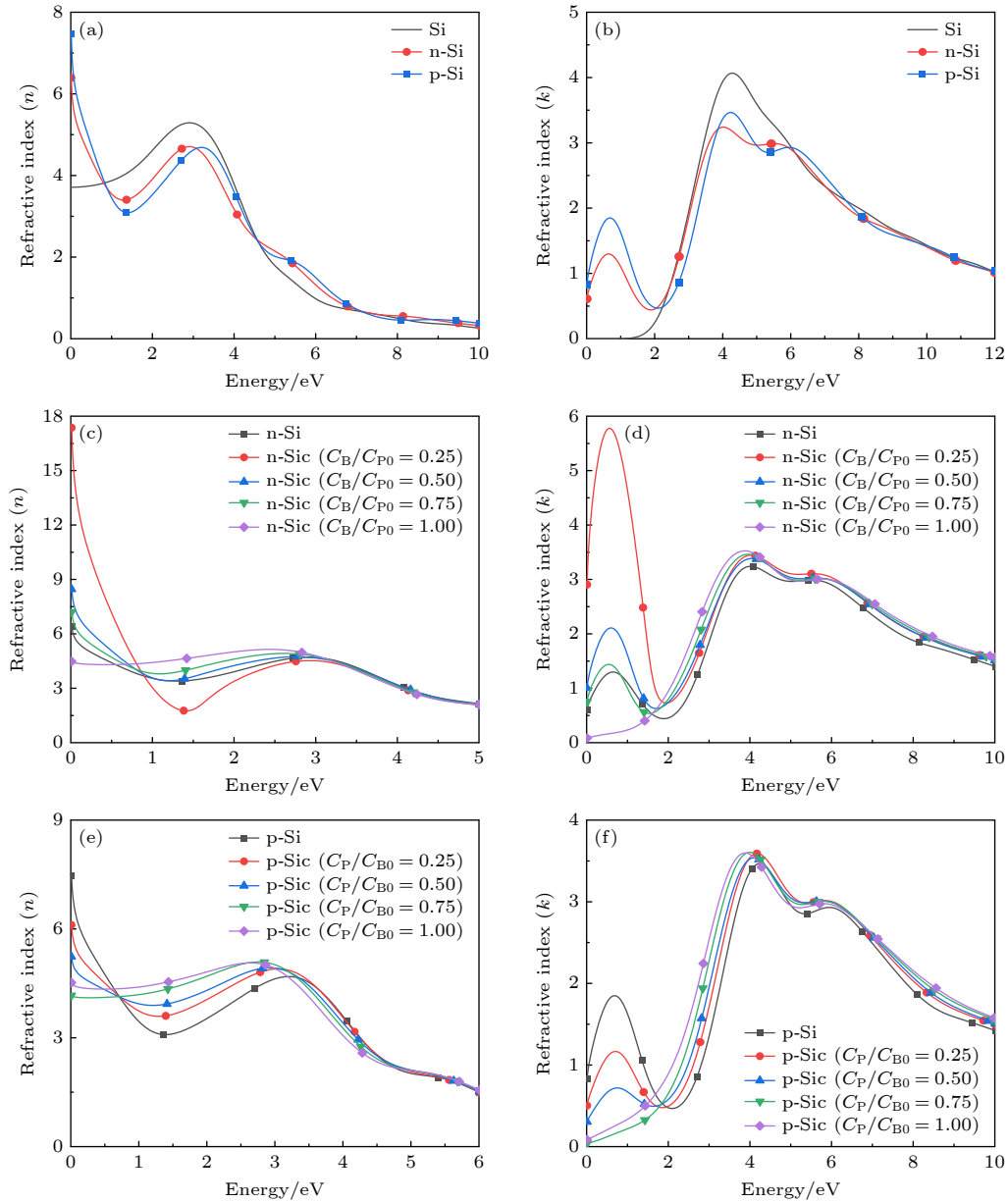


图 6 B/P 掺杂对硅折射率和消光系数的影响

Fig. 6. Effects of B/P doping on the refractive index and extinction coefficient of Si.

折射率. 这可能与 n-Si 被 B 杂质补偿后部分 Si—Si 键变成 Si—B 键的同时产生的 Si 悬挂键有关, 从而在 Si 禁带中形成了局域态能级^[7]. 因此, n-SiC 的价带电子可通过该局域态能级被近红外区的长波长光激发到导带, 从而使 n-SiC 在低能区具有最大的介电函数和最大折射率. 同样, 当 $C_B/C_{P0} = 0.25$ 时, 还发现 n-SiC 具有较强的近红外光吸收系数^[7], 这应是 n-SiC 在同一作用机理下的不同性能表现.

3.2.3 反射率分析

反射率与复折射率的关系可表示为

$$R(\omega) = \frac{[n(\omega) - 1]^2 + k^2(\omega)}{[n(\omega) + 1]^2 + k^2(\omega)}. \quad (6)$$

图 7 为本征硅和 B/P 掺杂硅的反射率图, 对比分析可得如下结论. 1) 在 $E < 1.1$ eV 的低能区, 本征硅的反射率比 n-Si 和 p-Si 的小; 在 $1.1 < E < 17$ eV 的中能区, 本征硅的反射率比 n-Si 和 p-Si 的大; 在 $E > 17$ eV 的高能区, 两种掺杂硅的反射率与本征硅的相近. 本征硅的反射主要发生在 5—17 eV 的中能区, 反射率为 0.7, 在可见光范围内反射率趋于 0.4, 与实验测试结果 ($R(\omega) = 0.398$ ^[29]) 基本一致. 2) B/P 掺杂后, 反射主要发生在中能区, 反射率比本征硅的略低; 这表明该能量范围内

硅具有金属反射特性^[28], 入射光大部分被反射了, 对应折射率的值趋于 0.3 (图 6(a)). 3) 在低能区, n-/p-Si 反射率随着入射光子能量增大而减小, 说明掺杂能够降低 Si 在低能区的反射率.

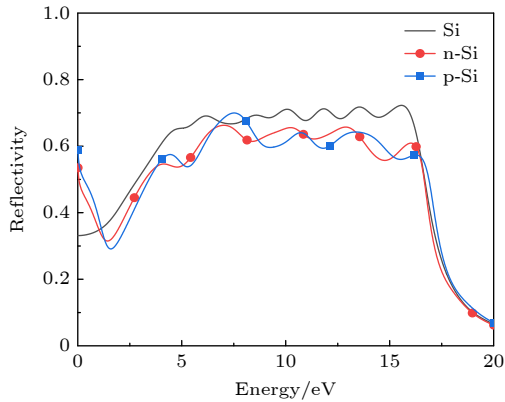


图 7 B/P 掺杂对硅反射率的影响

Fig. 7. Effects of B/P doping on the reflectivity of Si.

图 8 为杂质补偿硅的反射率图, 对比分析可得如下结论: 1) n-Si/p-Si 杂质补偿后 (图 8(a) 和图 8(b)), 其反射仍主要发生在中能区; 与 n-Si/p-Si 相比, n-/p-Sic 的反射率在这个能量范围增加.

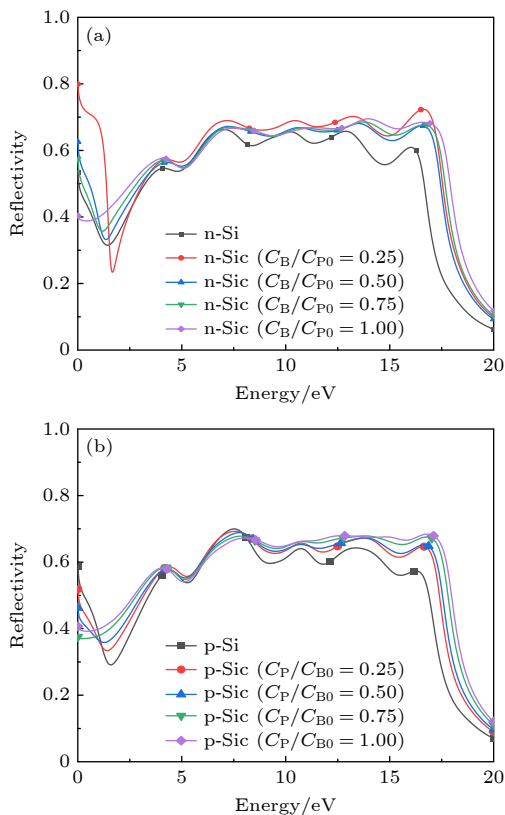


图 8 基于不同共掺杂浓度比的杂质补偿硅反射率

Fig. 8. Reflectivity of impurity compensated Si based on different co-doping concentration ratios.

当 n-Sic 中共掺杂浓度为 $C_B/C_{P0} = 0.25$ 时, 在 $1.5 < E < 2.5$ eV 的中能区, n-Sic 的反射率比 n-Si 的小. 2) 在低能区, 与 p-Si 相比, p-Sic 的反射率随着共掺杂浓度的增加而减小; 与 n-Si 相比, n-Sic 的反射率随着共掺杂浓度的增加而增大 (完全杂质补偿除外). 3) 当 n-Si 被 B 杂质完全补偿时, 其反射率在 $E = 0$ eV 时为 0.4, 与 p-Si 被 P 杂质完全补偿时相等, 但大于本征硅在 $E = 0$ eV 时的反射率, 这进一步表明完全杂质补偿硅的光电性能不同于本征硅.

4 结 论

本文采用第一性原理研究了基于 P, B 共掺杂的杂质补偿硅的电子结构和光学性质, 主要结论如下. 1) 杂质补偿降低了 n-/p-Si 体系的载流子数, 费米能级随补偿杂质的增加向两相邻态密度峰构成的谷底移动; 完全杂质补偿硅的费米能级位于谷底但态密度不为零. 2) 杂质补偿使 p-Si 的介电性能、折射率和反射率在低能区随共掺杂浓度的升高而减小, 在中能区随共掺杂浓度的升高而增加, 但在高能区 p-Sic 和 p-Si 的光学性能相差不大. 3) n-Si 杂质补偿后, 其补偿物 n-Sic 在低能区的光学性能参数值增大; 在中能区, 当 $C_B/C_{P0} = 0.25$ 时 n-Sic 的介电函数实部、折射率和反射率比 n-Si 的小, 介电函数虚部和消光系数比 n-Si 的大; 在能区 n-Sic 的光学性能与 p-Sic 具有相同的变化趋势. 研究表明, B 掺杂 Si 后产生的硅悬挂键是导致 n-Sic 和 p-Sic 光学性能差异的原因.

综上所述, 杂质补偿不仅改变了 n-/p-Si 在低能区的光学性能, 而且提高了其对低能光电子的吸收跃迁强度. 与本征硅相比, 杂质补偿硅在近红外光波段仍有较强的吸收, 这与杂质补偿硅中形成的局域态能级有关. 根据杂质补偿硅局域态能级的结构特点, 这种结构的硅可用于硅基光电探测器 (如 CMOS 图像传感器和红外光电探测器), 本文所做的研究为杂质补偿硅在光电探测器领域中的应用奠定了理论基础.

参考文献

- [1] Xiao H (translated by Yang Y T, Duan B X) 2013 *Introduction to Semiconductor Manufacturing Technology* (Beijing: Publishing House of Electronic Industry) p428 (in

- Chinese) [萧宏著 (杨银堂, 段宝兴译) 2013 半导体制造技术导论 (北京: 电子工业出版社) 第 428 页]
- [2] Soref R 2006 *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **12** 1678
- [3] Li C, Zhao J H, Liu X H, Ren Z Y, Yang Y, Chen Z G, Chen Q D, Sun H B 2023 *IEEE Trans. Electron Devices.* **70** 2364
- [4] Ge X, Chen D, Cui X Y, Ma H B, Li Y, Chen Y L 2022 *Proceedings of the 7th International Conference on Integrated Circuits and Microsystems*, Xi'an, China October 28–31, 2022 p24
- [5] Hodges D A, Jackson H G, Saleh R A (translated by Jiang A P, Wang X A, Chen Z L) 2005 *Analysis and Design of Digital Integrated Circuits: In Deep Submicron Technology* (Beijing: Publishing House of Electronic Industry) p1 (in Chinese) [霍奇斯, 杰克逊, 萨利赫 著 (蒋安平, 王新安, 陈自力 译) 2005 数字集成电路分析与设计: 深亚微米工艺 (北京: 电子工业出版社) 第 1 页]
- [6] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2008 *The Physics of Semiconductors* (7th Ed.) (Beijing: Publishing House of Electronic Industry) p41 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生 2008 半导体物理学 (第七版) (北京: 电子工业出版社) 第 41 页]
- [7] Wang X Y, Wang T, Ren Q, Xu J T, Cui Y A 2023 *Micro Nanostructures* **184** 207695
- [8] Green M A 2008 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92** 1305
- [9] Pina J M, Vafaie M, Parmar D H, Atan O, Xia P, Zhang Y N, Najarian A M, Arquer F P G D, Hoogland S, Sargent E H 2022 *Nano Lett.* **22** 6802
- [10] Mailoa J P, Akey A J, Simmons C B, Hutchinson D, Mathews J, Sullivan J T, Recht D, Winkler M T, Williams J S, Warrender J M, Persans P D, Aziz M J, Buonassisi T 2014 *Nat. Commun.* **5** 301
- [11] Zhao J H, Li X B, Chen Q D, Chen Z G, Sun H B 2020 *Mater. Today Nano* **11** 100078
- [12] Han D, Sun F Y, Lu J Y, Song F M, Xu Y 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 148501 (in Chinese) [韩冬, 孙飞阳, 鲁继远, 宋福明, 徐跃 2020 物理学报 **69** 148501]
- [13] Ma J J, Fossum E R 2015 *IEEE J. Electron Devices Soc.* **3** 73
- [14] Larson L A, Williams J M, Current M I 2011 *Rev. Accel. Sci. Technol.* **04** 11
- [15] Yokogawa S, Oshiyama I, Ikeda H, Ebiko Y, Hirano T, Saito S, Oinoue T, Hagimoto Y, Iwamoto H 2017 *Sci. Rep.* **7** 3832
- [16] Khabir M, Alaibakhsh H, Karami M A 2021 *Appl. Opt.* **60** 9640
- [17] Li F, Wang R S, Han L Q, Xu J T 2020 *J. Semicond.* **41** 102301
- [18] Yang Y Y, Gong P, Ma W D, Hao R, Fang X Y 2021 *Chin. Phys. B* **30** 067803
- [19] Yang L Z, Liu W K, Yan H, Yu X X, Gong P, Li Y L, Fang X Y 2024 *Eur. Phys. J. Plus* **139** 66
- [20] Wang X Y, Liu Y P, Ding B N, Li M X, Chen T N, Zhu X T 2017 *Superlattices Microstruct.* **109** 217
- [21] Jia Y H, Gong P, Li S L, Ma W D, Fang X Y, Yang Y Y, Cao M S 2020 *Phys. Lett. A* **384** 126106
- [22] Ma Y, Yan H, Yu X X, Gong P, Li Y L, Ma W D, Fang X Y 2024 *J. Appl. Phys.* **135** 054101
- [23] Zhang Y M, Cao Y, Yang Y Z, Li J L, Liao Y F 2021 *Low Temp. Phys. Lett.* **43** 0135 (in Chinese) [张晏蜜, 曹妍, 杨胭脂, 李佳龙, 廖杨芳 2021 低温物理学报 **43** 0135]
- [24] Moore C, Adhikari C M, Das T, Resch L, Ullrich C A, Jentschura U D 2022 *Phys. Rev. B* **106** 045202
- [25] Kong S S, Liu W K, Yu X X, Li Y L, Yang L Z, Ma Y, Fang X Y 2023 *Front. Phys.* **18** 43302
- [26] Green M A, Keevers M J 1995 *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **3** 189
- [27] Yamaguchi T 1975 *Appl. Opt.* **14** 1111
- [28] Yu Z Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 217102 (in Chinese) [余志强 2012 物理学报 **61** 217102]
- [29] Diez M, Ametowobla M, Graf T 2017 *J. Laser Micro/Nanoeng.* **12** 230

First-principles study of effect of impurity compensation on optical properties of Si^{*}

Wang Xiu-Yu[†] Wang Tao Cui Yu-Ang Wu Xi-Guang-Run Wang Yang

(*Tianjin Key Laboratory of Imaging and Sensing Microelectronic Technology,*

School of Microelectronics, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(Received 16 November 2023; revised manuscript received 15 March 2024)

Abstract

Presently, impurity-compensated silicon (Si) has no clear potential applications due to high resistance and few carriers. Thus, it has received little attention from researchers. In this study, we find that impurity compensation can make localized state energy levels form in Si bandgap, which can improve the light absorption of Si in the near infrared region. In this work, in order to comprehensively and deeply understand the photoelectric properties of impurity-compensated Si, the localized state energy levels composed of P⁺/B⁻ ions are constructed in Si bandgap through the co-doping of phosphorus (P) and boron (B), thereby forming impurity-compensated Si. The first-principles based on a density functional theory framework is used to study the photoelectric properties of the impurity-compensated Si (n/p-SiC) such as the density of states (DOS), dielectric function and refractive index. The DOS study reveals the following results: after the n- and p-Si with the same concentration of P and B (12.5%) are fully compensated for by impurities, the Fermi energy levels of their compensated counterparts are at the valley bottom formed by the two adjacent DOS peaks, and the DOS is not zero at the valley bottom. In the study of dielectric function and refractive index, it is found that when the doping ratio is $C_B/C_{P0} = 0.25$, n-SiC has the largest dielectric function and refractive index in the low energy region. In addition, comparing intrinsic Si with its doped counterparts in the real part (Re) of their dielectric constant, the following regularity is found: in the high energy region of $E > 4$ eV, the Re values of the intrinsic Si, n/p-Si and p-SiC are negative. In the low energy region of 0.64 eV $< E < 1.50$ eV, the Re value of n-SiC is negative for the doping ratio of $C_B/C_{P0} = 0.25$. The above comparison indicates that the n-SiC with $C_B/C_{P0} = 0.25$ can achieve good metallicity in the low energy region, indicating that the electrons in valence band are easily excited by low-energy long-wavelength light. Theoretical studies show that the good photoelectric properties of n-SiC with $C_B/C_{P0} = 0.25$ may be related to Si dangling bonds and localized state energy levels in Si bandgap. The Si dangling bonds are caused by the impurity compensation of B dopant for n-Si, leading part of Si-Si bonds to change into Si-B bonds. This study provides theoretical guidance for the application of impurity-compensated Si in the field of photodetectors such as CMOS image sensors and infrared photodetectors.

Keywords: first-principles, density of states, impurity compensation, optical properties

PACS: 63.20.dk, 61.72.uf, 71.20.-b, 74.25.Gz

DOI: [10.7498/aps.73.20231814](https://doi.org/10.7498/aps.73.20231814)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62174118).

† Corresponding author. E-mail: wxy@tju.edu.cn

基于第一性原理研究杂质补偿对硅光电性能的影响

王秀宇 王涛 崔雨昂 吴溪广润 王洋

First-principles study of effect of impurity compensation on optical properties of Si

Wang Xiu-Yu Wang Tao Cui Yu-Ang Wu Xi-Guang-Run Wang Yang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 116301 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231814

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231814>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

CdS/CdMnTe太阳能电池异质结界面与光电性能的第一性原理计算

First-principles study of interface interaction and photoelectric properties of the solar cell heterojunction CdS/CdMnTe

物理学报. 2021, 70(16): 166302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210268>

单层缺陷碲烯电子结构与光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic structure and optical properties of monolayer defective tellurene

物理学报. 2021, 70(16): 166301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210271>

Tl_{0.33}WO₃电子结构和太阳辐射屏蔽性能第一性原理研究

First-principles investigation on electronic structure and solar radiation shielding performance of Tl_{0.33}WO₃

物理学报. 2020, 69(4): 047102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191577>

单层CrI₃电荷输运性质和光学性质应变调控的第一性原理研究

First-principles study of strain-tunable charge carrier transport properties and optical properties of CrI₃ monolayer

物理学报. 2022, 71(20): 207102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221019>

应变对(Ga, Mo)Sb磁学和光学性质影响的理论研究

First-principles study of strain effect on magnetic and optical properties in (Ga, Mo)Sb

物理学报. 2022, 71(9): 096103 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212316>

电场对GaN/g-C₃N₄异质结电子结构和光学性质影响的第一性原理研究

First-principles study of influence of electric field on electronic structure and optical properties of GaN/g-C₃N₄ heterojunction

物理学报. 2022, 71(9): 097301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212261>