

半導体表面に関する Mott-Schottky Plot

Mott-Schottky Plot for Semiconductor Surface

児玉歩, 小沼良雄*, 山下順三, 會川義寛

Ayumi KODAMA, Yoshio ONUMA*, Junzo YAMASHITA, Yoshihiro AIKAWA

(お茶の水女子大学, 新光電気工業基盤技術研究所*)

1. はじめに

半導体は金属に較べて、電荷担体 charge carrier 密度が小さいため、その表面の影響が実体内部まで及ぶ。すなわち表面から奥側にかけて空間電荷層が形成され、これにより表面から内部へと電位勾配が生ずる。このため半導体内部の本来の電子準位と、半導体の外側の電子準位との相対関係を見積もることが困難になる。

この問題に対する最も一般的な回答が本稿で解説する Mott-Schottky plot である。この plot により表面から内部への電位勾配をなくす平帯電位 flat band potential が得られるだけでなく、同時に電荷担体 charge carrier 密度も求まる。半導体と界面を形成する相手の相としては、真空や金属や溶液などがあるが、ここでは簡単のため金属／半導体界面をモデルにして考えよう。

まずは Mott-Schottky の式をかなり大胆な近似(空乏層近似)を用いて導出し(近似を用いても本質も結果も殆ど変わらない。むしろ本質がよく見える様になる),ついでその plot に関して述べる。

2. 半導体／金属界面の電荷分布と電位分布

半導体／金属界面の例として、n 型半導体と金属が接触する場合を考えよう。そして金属と接触する前のこの n 型半導体(フェルミ準位が眞性半導体の場合よりも高い)のフェルミ準位が、金属のフェルミ準位よりも高い場合を考えよう(Fig. 1a)。このときフェルミ準位とは、電子の電気化学ポテンシャルのことであり、これは電子の電気ポテンシャルエネルギー $\epsilon = e\varphi$ と電子の化学ポテンシャル μ_e^0 の和である。 ϵ は一般には真空中準位といい、 μ_e^0 は負の値を取る(この絶対値を x で表わし、これを仕事函数と言っている)ので、フェルミ準位は真空中準位の下 x のところにあることになる。

半導体と金属のふたつの相が接触する前は、各相とも電気的に中性なので、両相のポテンシャル φ は等しく、電子の電気ポテンシャルエネルギー ϵ は高さ

が等しくかつ平らである。

2つの相が接触すると、電子はフェルミ準位が高い相から低い相へと流れる。今、n 型半導体のフェルミ準位の方が金属よりも高いとしているので、n 型半導体の自由電子 e が金属へと流れる。

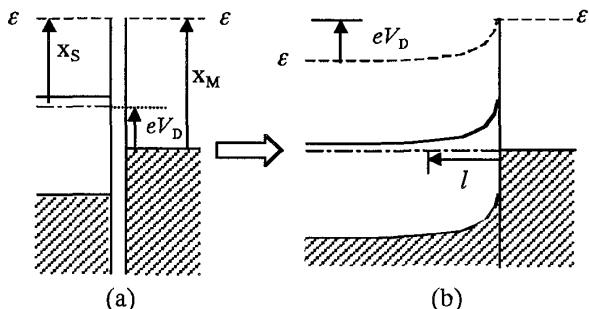


Fig. 1 Formation of depletion layer in semiconductor surface (a) Before contact (b) After contact

電子が金属に移動しても、金属では電荷は表面にしか存在できない。従って金属に入った電子は全て金属の表面にのみ存在することになり、そこから奥へは行けない。これが金属の特徴である。これに対し半導体(n型)では元々ドナーD(ドナー密度 N_D)が解離して D^+ と e^- となって自由電子 e を作っていたので、自由電子がある状態が電気的に中性であった。よって電子がなくなれば、半導体格子の一部をなして可動性のない D^+ の正の電気がもとの場所にそのまま残る。電子がなくなった部分を空乏層というが、この空乏層はドナーイオン D^+ による空間電荷密度 $\rho = eN_D$ を有する。この空乏層の厚さを l とすれば、半導体側の単位面積当たりの電荷 Q は

$$Q = \rho l = eN_D l$$

となる。

いま $x < l$ を半導体側、 $x > l$ を金属側とし、 $0 < x < l$ を空乏層とする(空乏層近似)。すると本来空乏層に存在した自由電子 e^- はすべて金属表面($x = l$)に行つたのであるから、ドナー D^+ による空乏層電荷 Q と元来空乏層にあった自由電子 e^- による金属表面電荷-Q とは丁度相殺するはずである(Fig. 2a)。

空乏層 $0 < x < l$ を考える。元来、電荷密度 ρ と電束密度 D との間には $\rho = dD/dx$ の関係がある。また電

荷は $0 < x \leq l$ にのみ存在して、しかもその合計は 0 なので、電束はこの領域から外へは出て来ない。すなわち $D(0) = 0$ である。またこのことにより $x \leq 0$ より $l < x$ では電界ではなく、電位は一定である。よって

$$D(x) = eN_D x$$

となる。

電界 E と電気変位 D との関係 $E = \epsilon D$ 、ならびに電界 E が電位 φ の傾きである ($E = -d\varphi/dx$) ことから、電位は

$$\varphi(x) = -eN_D x^2/2\epsilon + \varphi(0)$$

となる。よって電子の電気エネルギー $\epsilon = e^{-\varphi}$ は

$$\epsilon(x) = e^2 N_D x^2 / 2\epsilon + \epsilon(0)$$

となり、空乏層では下に凸の放物線となる。他の領域では ϵ に変化はない (Fig. 2b).

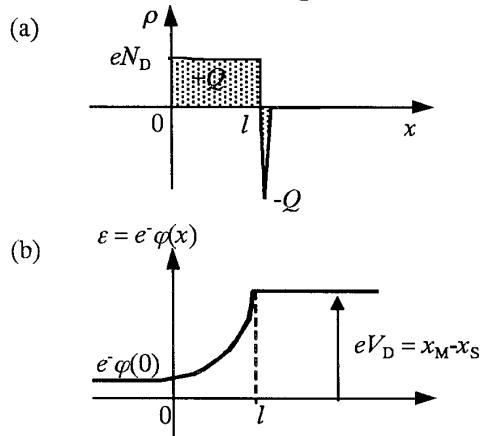


Fig. 2 Interface between n-type semiconductor and metal

(a) Electrical charge density distribution

(b) Electron potential energy distribution

3. 平衡における金属／半導体界面

界面の電位差 V_D は空乏層での電位差に等しい。平衡においては両相のフェルミ準位は等しいので (Fig. 1b), $eV_D = x_M - x_S$ である。この V_D を拡散電位 diffusion potential という。

このバンドの曲がり band bending $eV_D = \epsilon(l) - \epsilon(0) = e^2 N_D l^2 / 2\epsilon$ を空乏層で作るには、

$$l = (2\epsilon V_D / eN_D)^{1/2} \quad (1)$$

の厚みが必要である。

4. 半導体／金属界面の電気容量

上記の平衡状態のところに、半導体側に正電圧 V を印加した場合を考えよう。すると半導体側の電子エネルギーは eV だけ下がるのでバンドの曲がり band bending は eV_D から $e(V_D + V)$ へと大きくなる。

したがって空乏層 l は(1)式と同様に

$$l = (2\epsilon/eN_D)^{1/2}(V_D + V)^{1/2}$$

となる。逆に電圧 V を減らしていくとバンドの曲がり $V_D + V$ はいづれ 0 となりバンドは平らになる ($V_D + V = 0$)。このとき加えた電圧 V を平帯 flat band 電位 V_f ($= -V_D$) という。単位面積当たりの電荷は $Q = eN_D l$ であるから、

$$Q = (2\epsilon e N_D)^{1/2}(V - V_f)^{1/2} \quad (2)$$

となる。この電荷 Q を電圧 V で微分して、電気容量 $C = dQ/dV$ が

$$C = (\epsilon e N_D / 2)^{1/2} (V V_f)^{-1/2} \quad (3)$$

と得られる。これを Mott-Schottky の式という。

この電気容量 C は直流電圧 V をかけた状態でこれに微小な交流電圧を加えることにより測定することができる。この様にして各 V に対して測定した C の値を、縦軸を $1/C^2$ 、横軸を V にとって plot すれば

$$1/C^2 = 2(V - V_f) / (\epsilon e N_D) \quad (4)$$

であるから、横軸切片より平帯 flat band 電位 V_f が、傾きよりドナー密度 N_D が求まることになる。これを Mott-Schottky plot という。

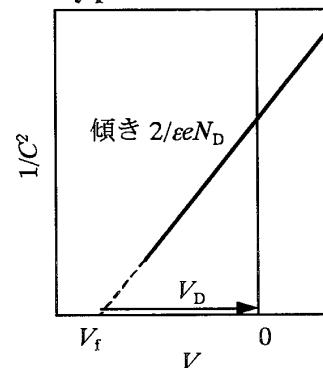


Fig. 3 Mott-Schottky plot for n-type semiconductor

5. おわりに

近年、半導体は単に pn 接合のみならず、異なる相との接触を用いる、いわゆるヘテロ接觸が検討されている。このとき必要となるのが界面の電子準位の相対位置関係である。Mott-Schottky plot はそのときまづ最初に検討すべき plot である。

〈参考文献〉

- 1) A. J. Bard: *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, 1980
- 2) S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, 1981