化合物半導体界面におけるバンドアラインメントと フェルミ準位ピンニング

長谷川英機

北海道大学量子集積エレクトロニクス研究センター 📼 060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目

(2007年12月14日受理)

On the Band Alignment and Fermi Level Pinning at Compound Semiconductor Interfaces

Hideki HASEGAWA

Research Center for Integrated Quantum Electronics, Hokkaido University North-13, West-8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628

(Received December 14, 2007)

Metal-semiconductor, semiconductor-semiconductor and insulator-semiconductor interfaces are basic constituent elements of semiconductor devices. How energy bands align at these interfaces and how well carriers are controlled through these interfaces have been important research topics of surface science as well as basic design issues for semiconductor devices. This paper attempts to review the historical evolution of various models concerning the alignments of energy bands and related Fermi level pinning phenomena at inorganic crystalline semiconductor interfaces, mainly focusing on those of compound semiconductors. The topics discussed include the natural band line-up, surface state model, charge neutrality level, interfacial model, MIGS model, UDM, DIGS model, interface bond polarization model, IFIGS model and model solid theory. It is suggested as a result of reviewing that, by sufficiently removing bond disorder and defects, the natural band line-ups may become realizable after all with feasibility of their artificial modifications by polarization of interface chemical bonds. The strong Fermi level pinning at metal-semiconductor interfaces may be removed in nano-scale structures.

KEYWORDS : band alignment, semiconductor interface, charge neutrality level, interface state, Fermi level pinning

1. はじめに

総合報告

......

金属-半導体界面,半導体-半導体界面,絶縁体-半導 体界面は,デバイスの基本構成要素である。Siや GaAs, InPで培われた界面制御技術は,種々のデバイス を実現すると共に,窒化物・酸化物半導体,有機半導 体,カーボンナノチューブ等の新しい材料に波及しつつ ある。これら界面で電子のエネルギー準位がどのように 配置し,その界面を通じキャリアを自由に制御できるか 否かは,表面科学の重要な研究テーマであると共に,デ バイス設計の基本でもある。前世紀から今日まで長い界 面研究中で,化合物半導体は,大きな役割を果してきた が,界面の理解や制御は未だ不十分である。

一方,現在,ナノテクノロジーの時代を迎え,シリコン技術には、微細化の極限を目指し,金属ゲート highk 絶縁体技術による MOS ゲート構造の変革や,新チャネル材料の模索の波が押し寄せている。また,化合物半 導体ナノデバイスでは,表面・界面とバルクの比が極端 に増大するナノ細線やナノドットなどで,表面・界面を いかに精密に制御するかが,重大な課題となっている。

この背景のもとに、本稿では、化合物半導体を中心 に、無機結晶半導体界面におけるバンドアラインメント とフェルミ準位ピンニングについて述べる。ご依頼の趣 旨に沿い、ここでは著者のグループの関連研究紹介よ

E-mail : hasegawa@rciqe.hokudai.ac.jp

り, 界面のモデルの歴史的発展と現状を全般的に概観す ることに重点を置く。

2. 界面のモデルの出発点とその歴史的発展

金属-半導体界面,半導体-半導体界面におけるバンド アラインメントの基本は,それぞれ Fig.1 (a), (b) に



Fig. 1 (color online). Starting points of interface models (natural band line-ups) (a) for metal-semiconductor interface and (b) for semiconductor-semiconductor interface.

示す配置で、バンドの自然配置(natural band lineup)と も呼ばれる。なお、Fig.1は、界面近傍の原子層レベル のバンド配置図で、半導体の伝導形とキャリア密度に応 じ、デバイ長程度の巨視的な長さスケールで生じるバン ド曲がりは無視している。

Fig. 1 (a) の配置は 1930 年代に, Schottky¹⁾と Mott²⁾ により独立に提案された。接合に,ショットキ障壁と呼 ばれるエネルギー障壁ができ,金属の仕事関数を ϕ_m , 半導体の電子親和力を χ ,エネルギーギャップを E_g と するとき,その電子,正孔に対する高さは,それぞれ, 次式で与えられる。

$$\phi_{\rm bn} = \phi_{\rm m} - \chi, \quad \phi_{\rm bp} = \chi + E_{\rm g} - \phi_{\rm m} \tag{1}$$

これは Schottky-Mott 極限と呼ばれる。また,金属のフェルミ準位が,伝導帯ないし価電子帯内部に来る場合, それぞれ,表面に電子ないし正孔の蓄積層が形成される ことになる。

一方, 1960年代に入ると半導体-半導体界面が注目を 浴び, Anderson³⁾は Fig. 1 (b)の配置を提案した。これ によれば, 伝導帯および価電子帯のバンドオフセット, ΔE_{\circ} , ΔE_{\circ} は, 次式で与えられる。

 $\Delta E_{c} = \chi_{a} - \chi_{b}, \quad \Delta E_{v} = (\chi_{a} + E_{ga}) - (\chi_{b} + E_{gb}) \quad (2)$ これはバンドオフセットに関する電子親和力則 (electron affinity rule) と呼ばれる。

以上の二つのモデルは、半導体界面におけるバンド配置の基本であり、ともに、実験結果とは一致しなかった。そして、これらを出発点とし、理論と実験の一致を求めて、種々の界面のモデルが展開し、今日に至っている。Fig.2に、その発展の概略を示した。以下では、その概要を述べる。



Fig. 2 (color online). Historic evolution of interface models.

3. 金属-半導体界面のバンド配置とフェルミ 準位ピンニング

3.1 フェルミ準位ピンニングと表面準位モデル

Schottky-Mott モデルは,接合の整流性を説明するも のの,式(1)は定量的には全く不満足であった。つま り,多くの場合,障壁高が金属の仕事関数に殆ど依存し ないのである^{4.5)}。そして,それは,界面において半導 体側のフェルミ準位が,エネルギーギャップ内の特徴的 なエネルギー位置,*E*。,の近傍に固定される「フェルミ 準位ピンニング」現象によることが判明した。障壁高の 仕事関数依存性は,通常,次式で定義される*S*パラメー タ (slope parameter)で表現される。

 $S = d\phi_{bn}/d\phi_{m}$

(3)

なお、研究者により、障壁高を電気陰性度 X で微分し て S を定義する場合があるので、注意を要する。一般 に、 $\phi_m = AX + B$ の関係が成り立つので、両者の換算は 容易で、例えば、Pauling スケールでは、 $A = 1.79^{\circ}$ 、 Miedema のスケールでは、 $A = 0.86^{71}$ である。さて、式 (3)の場合、Schottky-Mott 極限では、S = 1、また、 Bardeen 極限と呼ばれるピンニングの強い極限では S = 0となる。さて、当初は、重要な材料 Si、Ge、GaAs で $S \leq 0.1$ となったので、強いピンニングが一般的と思われ たが、後に、CdS や ZnS では、 $S \simeq 0.4 - 0.6$ が得られ、S の値に半導体材料依存性があることが見出された^{4~6.8}。

フェルミ準位ピンニングについて,最初に,説得力あ る説明を与えたのは,Bardeen⁹⁾の表面準位モデルであ る。表面には,エネルギーギャップ内に連続分布する表 面準位が存在し,それが電荷中性準位 *E*。をもつとして, 自由表面でのバンドの曲がりや,Siショットキ障壁の ピンニング現象を説明したのである。この理論では,金 属と半導体の間に,原子的尺度とはいえ有限のギャップ を仮定する必要がある。その具体的例として,Cowley とSzeの界面層モデル¹⁰⁾では,半導体表面の薄い自然酸 化膜を考え,Bardeenの理論をより具体的に定式化し, 次の式を得ている。

 $\phi_{bn} = S(\phi_m - \chi) + (1 - S) (E_c - E_o)$ = $(\phi_o - \chi) + S(\phi_m - \phi_o)$ (4a) $S = [1 + e^2 N \delta / \varepsilon_o]^{-1}$ (4b)

ここに、 $\phi_o = \chi + (E_o - E_o)$ は、真空準位から測った電荷中性準位 E_o の位置、eは電子電荷、Nは E_o の近傍の界面準位密度、 δ は界面層の厚さ、 ε_o は誘電率である。このモデルでは、界面準位電荷と、対抗する金属に誘起される逆極性の電荷が形成する界面ダイポールの静電エネルギーが、金属の電気陰性度の変化を、スクリーニングすると考えている。

しかし、技術の進歩により、超高真空中でへき開した 清浄表面や. 分子線エピタキシーで形成した清浄表面な どを用い. 界面層が全くない状態で直接金属膜を形成す ることが可能となった。このような場合,式(4b)によ れば、 $\delta=0$ として、S=1が得られ、Schottky-Mott 極限 の実現が期待される。さらに、そもそも表面準位は、真 空-半導体界面を前提としてその存在が示されたもので あるから、密接した金属-半導体界面では、その存在そ のものが疑わしいことになる。一方,実験的には、多く の場合、半導体表面の面指数や表面再構成・表面緩和と は無関係に、さらに強いフェルミ準位ピンニングが観測 され、その機構を説明するのは困難であった。また、E。 の位置やS値についても、実験データを整理し、「E。は 価電子帯上端からエネルギーギャップの3分の1だけ上 にある((1/3) E_g則)」¹¹⁾,「アニオンが共通の化合物半 導体では、価電子帯から測った E。の位置が同じとなる (コモン・アニオン則)¹²⁾. [S値は半導体構成元素の電 気陰性度差に関係する」¹³⁾、「S値は界面の生成熱に関係 する」14)などといった興味深い経験則が見出されたが. 理論モデルによる説明が困難であった。

3.2 MIGS モデル

上述の困難を救うのに、Heine¹⁵⁾は、金属中電子の波 動関数のテイルが、半導体のエネルギー・ギャップ内に エバネセント波として侵入し、半導体側に一種の共鳴状 態を形成し、それが界面準位として振舞うと提案した。 このテイル状態は、後に Tersoff¹⁶⁾により、MIGS (metal induced gap state)と呼ばれ、現在はこの名前が定着して いる。この後、Louie と Cohen^{17,18)}は、金属-半導体構造 のエネルギーバンドのスーパーセル法による数値計算を 行い、MIGS の発生を示した。また、Tejedor ら¹⁹⁾は、 1 次元モデルで金属側と半導体側の波動関数を接続し、 式 (4a)を導出した。

MIGS モデルが、一躍注目されるようになったのは、 Tersoff¹⁶⁾が、3次元半導体結晶の MIGS の電荷中性点の 位置を、次の考え方で決定してからである。MIGS は金 属波動関数のテイルとはいえ、半導体内の量子状態でも ある。しかも、エネルギーギャップ内の状態であるの で、減衰する複素波数をもつ複素エネルギーバンド内 で、価電子帯の状態と伝導帯の状態を重み付けした和と なる。そのため、価電子帯端の近くでは、Fig.3 (a) に 示すように、価電子帯的すなわちドナ的、伝導帯端の近 くでは、伝導帯的すなわちアクセプタ的となる。電荷中 性準位は、MIGS がドナ的性格から、アクセプタ的性格 に変化する境界のエネルギー位置として与えられ、1次 元モデルでは、複素エネルギーバンドの branch point と なることが知られている。そこで、3次元の場合の



Fig. 3 (color online). Schematic representations of distributions of interface state density (N(E)) vs. energy (E), causing Fermi level pinning for (a) MIGS model, (b) UDM and (c) DIGS model. Shaded portions show occupied states, and unshaded portions, unoccupied states, respectively. Downward arrows indicate Fermi level pinning positions, when interface state densities are high.

branch point, *E*。を, Tersoff はグリーン関数から決定す る方法を示した。*E*。は,通常のミッドギャップとは異 なり,価電子帯と伝導帯のすべての状態の重心のような 意味をもっている。実際, Cardona と Christensen²⁰⁾は, 複雑な半導体のバンドに,その単純さにもかかわらず半 導体の誘電応答をよく記述できる1次元の Penn モデル を当てはめ,そのエネルギーギャップである Penn ギャ ップの中央点を,誘電ミッドギャップエネルギー (dielectric midgap energy DME) と定義し,これが*E*。を与 えると考えた。そして、実際にその位置を、種々の半導体についてブリラン帯の特異点を用いて決定している。 また、Mönch²¹⁾は、この考えと経験的 tight binding 理論 を組み合わせ、E。の位置を求めた。文献 21)には、異 なる手法による理論値の比較や、種々の半導体の金に対 するショットキ障壁高の実験値との比較がまとめられて おり、理論・実験相互の一致はかなり良い。

次に, S パラメータは, 式 (4b) において, N を E_o $近傍の MIGS 密度, <math>\delta$ を MIGS の侵入長と考えれば, 式 (4b) がそのまま使える。さらに Mönch は文献中の S の 測定値と誘電エネルギーギャップに関係する光学的誘電 率 ε_{∞} との相関をしらべ,次の経験式を得た⁸⁾。

S=[1+0.1(ε_∞-1)²]⁻¹ (5) より最近, Mönch は, この式をもとに, 層状半導体²²⁾, 窒化物半導体²³⁾, ZnO²⁴⁾や SiO₂, Si₃N₄, 高誘電率絶縁 体などの絶縁物上のショットキ接合²³⁾の障壁高について 議論している。

3.3 統一欠陥モデル (UDM)

MIGS は、真性的界面準位であるが、一方、界面形成 に伴い半導体に外因的欠陥準位が発生することは十分に 起こりうる。Spicer ら^{25,26)}は、真性的な表面準位が存在 しない化合物半導体の超高真空(110)へき開面に、原 子層レベルの金属膜を形成していく過程の表面フェルミ 準位の位置変化を、光電子分光法で観測した。その結 果,フラットバンドからバンドの曲がりが生じていく が、表面フェルミ準位の最終位置は、つける金属に無関 係に同じとなることを見出した。そして、この結果を、 半導体表面に空孔やアンチサイトなどの固有な格子欠陥 が形成され、Fig.3(b)のような離散的欠陥準位を発生 し、フェルミ準位をピンニングするという統一欠陥モデ ル (Unified defect model, UDM) で説明した。しかし, このモデルでは、n形とp形でピンニング位置が異なる こと、 欠陥のエネルギー位置とショットキ接合のピンニ ング位置が一致しないこと、光電子分光測定で光起電力 効果を無視したので結果の信頼性が低いこと27)などのた めに、主たるピンニングの機構とみなされるには至らな かった。

より最近になって、Drummond²⁸⁾は、表面の欠陥準位 も、金属の波動関数と相互作用し混合状態を形成し、界 面ダイポールに寄与するとの観点から、欠陥モデルを見 直している。その結果、n形 GaAs に種々の方法や条件 下で 40 種類以上の金属をつけて得られた 0.3~1.20 eV の範囲にもおよぶ過去の文献中の障壁高の実験値を整理 し、Ga 空孔、As 空孔、Ga アンチサイト、As アンチサ イトやそれらの複合欠陥の作る 11 種類の混合状態によ って説明している。 3.4 DIGS モデル

筆者ら²⁹⁾は、化合物半導体界面の MIS 界面の界面準 位密度がU型の連続分布を示し、その最小値を与える エネルギーが、界面準位電荷の電荷中性準位であること と、それがショットキ障壁のフェルミ準位ピンニング位 置と一致することを見出し、それを DIGS (disorder induced gap state) モデルで説明した。これは、界面形成 によりホスト半導体のボンドの乱れにより, sp³ボンド の結合状態と反結合状態の分離が不十分となり、ギャッ プ内に Fig.3 (c) に示すように U 字形に連続分布する ドナ形およびアクセプタ形の状態を形成すると考えるも のである。そして、その境界となる電荷中性準位は、 tight binding 理論を用いて、全バンドの重心となる平均 sp³混成軌道エネルギーで与えられるとした。Harrison と Tersoff も、MIGS の E。について同年に同じ提案をし ている³⁰⁾。また, *S* 値は, 式 (4b) で, *N* を DIGS の密 度. δを DIGS 層の厚さとして与えられる。また. Mönch が得た式(5)の $S \geq \varepsilon_{\infty}$ の相関は、 ε_{∞} に関係す る誘電エネルギーギャップが、ボンドの結合状態と反結 合状態の平均的分離の大きさを表す量であることからし て, DIGS モデルでも説明可能である。

MIGS モデルと DIGS モデルの最大の違いは、「ピン ニングが避けられないか避けられるか」である。すなわ ち, MIGS モデルでは、ピンニングは真性的なもので、 外因性の欠陥の同時発生により, Sが小さくなることは 起こりうるものの,式(5)が正しければ,式(5)以 上にS値は大きくはなり得ない。一方, DIGS モデルで は、界面形成プロセスの改善で界面の乱れを除去すれ ば、ピンニングが消失し、Schottky-Mott 極限が実現で きる。最近, Terajiと Hara³¹⁾は, 式 (5) からは S ~ 0.2 程度の強いピンニングが期待される SiC について、界 面形成プロセスを変えることにより、S値を 0.22~0.99 と大きく変化できることを見出し、S=0.99の Schottky-Mott 極限の実現に成功した。そして, LEED, AES, XPS, STM, STS, HRTEM 法を駆使した構造解析との 相関から、DIGS モデルを支持する結果を発表してい る。また、著者らも、酸化物フリーの密着界面がプロセ ス損傷なく形成できるパルス電気化学プロセスで、ナノ スケールの金属ドットを形成する実験を行った。その結 果, ピンニングが強く, S 値が通常 0.1 程度となる GaAs, InP においても, S を 0.4 程度に大きくできるこ とや^{32,33)}, ドット寸法が小さいとき, S~1 が実現してい る可能性が高いこと³⁴⁾を見出した。また、電気化学的に 形成された GaN 上のショットキ障壁についても S=0.5 を得ている³⁵⁾。

3.5 界面ボンド分極モデル

これまでに述べたモデルでは. 金属と半導体を接続す る化学結合に関する考察はなされていない。Tung^{36,37)} は、半導体と金属の界面形成により界面のボンドそのも のが分極しダイポールを形成し、これにより Schottky-Mott 極限からのずれが生じるというモデルを提案し, 金属と半導体を巨大分子とみなし、分子物理学的手法を 用いダイポールを求め、式(4a)に類似する式を得た。 この理論では、界面ボンド長とボンド密度が、式(4b) のδとNの役割をする。この視点を支持するものとし て、最近の Ricci ら³⁸⁾の実験があげられる。金属膜はそ の厚さが薄いと量子効果を示すことが知られているが. 彼らは、そのような状況にある Pb/Si ショットキ接合の 界面に、制御できる形で種々の金属原子を挿入し、光電 子分光法で測定できる量子化ピークの変化から、ショッ トキ障壁高を推定し、それが電気陰性度差による界面ボ ンドの分極でよく説明できると報告している。

半導体-半導体界面,絶縁体-半導体界面の バンド配置とフェルミ準位ピンニング

4.1 電荷中性準位とヘテロ接合のバンドオフセット

半導体-半導体界面の研究は、1980年代、電子親和力 則では実験とよく合わず、暗中模索状態にあった。この とき、Tersoff³⁹⁾は、金属-半導体界面¹⁶⁾と同様に、界面 で電荷中性準位が一致するバンド配置を提案した。すな わち、電荷中性準位が一致しない場合、MIGS と同様に 波動関数の相互侵入による界面ダイポールが発生し、こ のダイポールにより電荷中性準位がほぼ一致するバンド 配置を実現するとしたのである。このとき、伝導帯のバ ンドオフセットは、次式で与えられる。

 $\Delta E_{c} = (\chi_{a} - \phi_{o,a}) - (\chi_{b} - \phi_{o,b}) + S_{H}(\phi_{o,a} - \phi_{o,b})$ (6)

ここに、 $\phi_{0,a}$, $\phi_{0,b}$ は真空準位を基準とする半導体 a, b の電荷中性準位置, $S_{\rm H}$ はヘテロ界面のSパラメータで ある。電荷中性準位の位置のずれに応じて発生する界面 ダイポール強度が強い極限で $S_{\rm H}=0$, 逆にダイポール発 生のない状況で $S_{\rm H}=1$ となり、後者は式(2)の電子親 和力則を与える。Tersoff は、通常の半導体では、誘電 スクリーニングが強いので、 $S_{\rm H}=0$ として理論値と、実 験値を比較し、かなり良い一致を得て、注目を浴びた。 この極限では、異なる半導体 a, b, cのバンドオフセッ トの間には、 $\Delta E_{\rm c}(a/b) + \Delta E_{\rm c}(b/c) + \Delta E_{\rm c}(c/a) = 0$ の推移 律(transitivity rule)が成り立つが、これも通常の半導 体で、界面歪が少ない場合、実験的にもかなりよく成り 立つ性質である。この電荷中性準位を基準とするバンド 配置は、当初、Tersoff が最初に提案したと考えられた が,後に,TejedorとFlores⁴⁰⁾がすでに6年前に提案し, 一次元モデルを用いて式(6)を導出していたことが判 明した。

一方. S_Hについては. Tersoff³⁹⁾および Harrison と Tersoff³⁰⁾は, $S_{\rm H} = 1/\varepsilon_{\infty}$ としたが, Tung³⁷⁾が議論してい るようにその根拠はあまり明らかではない。Mönch⁴¹⁾ は、界面形成により界面誘起ギャップ内準位 (interface induced gap state, IFIGS) が形成され, その荷電により界 面ダイポールが発生するとの立場から、S_HはE_oの近傍 の IFIGS の密度と IFIGS の侵入距離できまるとしている が、具体的表式は与えていない。そして、IFIGS モデル の観点から,層状半導体のヘテロ接合²²⁾,ZnOのヘテロ 接合²⁴⁾や SiO₂, Si₃N₄, high-k 絶縁膜などがつくる絶縁 体-半導体界面23)のバンドオフセットを議論している。 また, Robertson^{42,43)}も、同様な考えで、high-k 絶縁体の 電荷中性準位を tight binding 理論で計算し、S_Hとして は、式(5)のSを用いて、シリコンとのバンド配置を 議論している。しかし、IFIGS はもし存在しても、それ は MIGS のようにエネルギーギャップ内に形成されるの ではなく、Tejedor と Flores⁴⁰⁾や Tersoff³⁹⁾が示唆するよ うに, 価電子帯, 伝導帯のバンド端近傍に形成されると 考えるべきなので、上述のような単純な取り扱いが可能 かには疑問が残る。ことに、式(5)が絶縁体-半導体 界面で適用可能であるかには議論の余地が大きいように 思う。

4.2 モデル固体理論 (model solid theory) と界面ボ ンドダイポール

一方.概念的には電子親和力則の立場から.バンドオ フセットを理論計算する試みもなされた。しかし. LDA (local density functional approximation) 法などのバ ンド計算は無限大の半導体結晶を仮定するので、真空を 基準とする絶対的エネルギースケール上にバンドを配置 するのは難しい。そこで、Van de Walle⁴⁴⁾は、仮想的な モデル固体をバンド計算のエネルギーの共通基準とする モデル固体理論を開発した。この場合、エネルギーの絶 対値は意味がないものの, バンド端のエネルギー差はバ ンドオフセットを与えることになる。また、この理論 は、歪入りヘテロ界面のバンド配置の計算が簡単にでき る特徴もある。この理論によるバンドオフセットは, Tersoff の求めたバンドオフセットとかなり良い一致を 示した。界面ダイポールを考慮しないモデル固体理論 と. 界面ダイポールによって電荷中性準位が一致すると するモデルには、概念的に大きな差があるので、この一 致は意外である。

この点について Van de Walle と Neugebauer⁴⁵⁾は,最近,次の興味深い結果と提出している。彼らは,種々の 半導体中に格子間水素原子がつくるエネルギー準位 $\varepsilon(+/-)$ を計算し,それを,モデル固体理論によるバン ドの相対配置図上にプロットしたところ,**Fig.4**に示す ように,SiO₂や水まで含めたすべての材料において, $\varepsilon(+/-)$ 準位が真空から 4.5eV に位置するという驚異的 結果を得た。ここに, $\varepsilon(+/-)$ 準位は,格子間水素原子



Fig. 4 (color online). Horizontal alignment of calculated $\varepsilon(+/-)$ levels of interstitial hydrogen atom in various semiconductors. Data reported in Ref. 45 are replotted here for easier view.

の荷電状態が、ドナ(H⁺)から、アクセプタ(H⁻)に 変換するフェルミ準位位置であり、彼らの議論によれ ば, Tersoff の電荷中性準位に対応するという。著者ら は、かって DIGS の電荷中性準位について、Ⅲ-V 族半 導体や Si, Ge では, tight binding 理論で見積もると, 真 空から約 5.5 eV のほぼ同じ位置にあることを示し²⁹⁾, それが sp³結合の類似性によると議論したが、ここで は、この性質が種々の化学結合をもつより広範囲の物質 になりたつ普遍的な性質であることが、強く示唆されて いる。この性質の物理的由来は、上述の論文では説明さ れていないが、深い意味がある可能性がある。Fig.4に は、エネルギー位置に数百 meV の誤差があるが、仮に すべての材料で、電荷中性準位が真空から等しい距離に あるならば、式(6)の第3項の界面ダイポール項が消 失し、電子親和力則が正しいこととなる。これまで、電 子親和力則が良い結果を与えなかったのは、実験では、 この量の実験値が表面ダイポール等の影響を受けやすい ためであったかも知れないのである。

一方,最近,McKee ら⁴⁶はSi上に結晶性誘電体を形成する場合のバンドアラインメントは,電荷中性準位できまるのではなく,電子親和力則を,界面に特化したダイボールにより補正すればよいというTungのショットキ界面のモデルが,絶縁体-半導体界面でも成り立つと報告している。

4.3 半導体-半導体界面, 絶縁体-半導体界面におけ るフェルミ準位ピンニング

ギャップ内界面準位が存在すると、半導体-半導体界 面,絶縁体-半導体界面でも、フェルミ準位ピンニング が起こり得る。この界面準位は、MIGS や IFIGS のよう な仮想的準位とは異なり, エネルギー位置, 捕獲断面 積、準位密度が測定可能な現実の外因性量子準位であ る。しかし、金属-半導体界面と異なり、これら準位が 界面のバンド配置を変えたという報告はない。一方、デ バイスには、これらは、キャリアの電界制御の効率低 下、充・放電による動作の低速化や不安定性、界面再結 合などの悪影響を及ぼす。幸いにも, エピタキシャル法 で注意深く形成された半導体-半導体界面では、ギャッ プ内の界面準位密度は十分に少なくできる。一方、絶縁 体-半導体界面の場合、熱酸化法による SiO₂-Si 界面は ギャップ内界面準位が少なくでき, Si 大規模集積回路 を可能とした。しかし、high-k 絶縁体の時代を迎え状況 は変わり、例えば、最近 poly-Si/high-k 絶縁膜界面での フェルミ準位ピンニング47)が問題となっている。一方, 化合物半導体では、長い研究にもかかわらず、絶縁体-半導体界面の制御が格段に困難で、超高周波デバイス は、リセス構造やセルフアライン法により、表面・界面

を避ける工夫により実現されてきた。しかし,最近,Si CMOS 技術の微細化限界後のチャネル材料として,化 合物半導体を見直す動きが活発化しており,high-k MOS 構造の実現に向け,Gd 酸化物の利用⁴⁸⁾,Si 超薄膜の利 用⁴⁹⁾,ALD (atomic layer deposition)酸化膜の利用⁵⁰⁾な どが検討されている。

5. おわりに

以上, 無機結晶半導体の界面のモデルの概要を述べ た。過去に解説^{51,52)}をさせていただいた時よりも、モデ ル的にも材料的にも新しい発展があり、この分野の研究 の奥の深さを実感する次第である。しかし、基本的問題 はいまだ完全な解決はみておらず、なにが界面の真にあ るべき姿かは明らかではない。著者は、MIGS と IFIGS ですべて解決というよりは、むしろ、外因性の欠陥を除 くと、出発点の Fig. 1 が基本的に正しく、その上に、界 面ボンドの分極によるバンド配置の局所的人工的制御の 途が開けつつあるのではないかというやや独断的印象を もっている。また、定量的観点からも、理論と実験の間 には, 高品質ヘテロ界面ですら, 数百 meV の誤差があ り、精密化が望まれる。界面がより重要となるナノ構 造, ナノデバイスの研究により, これらの問題が解決さ れることを切に望む。ことに、ナノ構造の金属-半導体 界面で Schottky-Mott 極限が実現できるか否かは、ゲー ト制御やソースドレインの電流輸送制御、ホットキャリ ア注入, ナノオーミックコンタクト形成などの観点か ら、極めて重要である。カーボン・ナノチューブや半導 体ナノワイヤでは、フェルミ準位ピンニングが大幅に減 少するという報告もあり、今後に期待するところは大き い。

文 献

- 1) W. Schottky : Naturwissenshcaften 26, 843 (1938).
- 2) N.F. Mott : Cambridge. Philos. Soc 34, 568 (1938).
- 3) R.L. Anderson : Sokid-State Electron. 5, 341 (1962).
- E.H. Rhoderick and R.H. Williams: "Metal-Semiconductor Contacts" (Oxford Science Publications, 1988) Chapter 2, p. 49.
- S.M. Sze and Kwok K. Ng : "Physics of Semiconductor Devices" (John Wiley & Sons, Third Edition, 2007) Chapter 3, p. 134.
- 6) W. Mönch : Appl. Phys. Lett. 72, 1899 (1998).
- 7) W. Mönch: Appl. Surf. Sci. 92, 367 (1996).
- 8) W. Mönch: Phys. Rev. Lett. 58, 1260 (1987).
- 9) W.J. Bardeen : Phys. Rev. 71, 717 (1947).
- 10) A.M. Cowley and S.M. Sze : J. Appl. Phys. **36**, 3212 (1965).
- 11) C.A. Mead and W.G. Spitzer : Phys. Rev. **134**, A713 (1964).

83

- 12) J.O. McCaldin, T.C. McGill and C.A. Mead : Phys. Rev. Lett. **36**, 56 (1976).
- S. Kurtin, T.C. McGill and C.A. Mead : Phys. Rev. Lett. 22, 1433 (1969).
- 14) L.J. Brillson : Phys. Rev. Lett. 40, 260 (1978).
- 15) V. Heine : Phys. Rev. A138, 1689 (1965).
- 16) J. Tersoff: Phys. Rev. Lett. 52, 465 (1984).
- 17) S.G. Louie and M.L. Cohen: Phys. Rev. B13, 2461 (1976).
- S.G. Louie, J.R. Chelikowsky and M.L. Cohen : Phys. Rev. B15, 2154 (1977).
- C. Tejedor, F. Flores and E. Louis : J. Phys. C : Solid St. Phys. 10, 2163 (1977).
- M. Cardona and N.E. Christensen : Phys. Rev. B35, 6182 (1987).
- 21) W. Mönch : J. Appl. Phys. 80, 5076 (1996)
- 22) W. Mönch : Appl. Phys. Lett. 72, 1899 (1998).
- 23) W. Mönch : Appl. Phys. Lett. 86, 122101 (2005).
- 24) W. Mönch: Appl. Phys. Lett. 86, 162101 (2005).
- 25) W. E. Spicer, I. Lindau, P.R. Skeath and C.Y. Su : J. Vac. Sci. Technol. 17, 1019 (1980).
- 26) W. E. Spicer, R. Cao, K. Miyano, T. Kendelvicz, I. Lindau, E. Weber, Z.L. Weber and N. Newman : Appl. Surf. Sci. 41/42, 1 (1989).
- 27) M.H. Hecht : J. Vac. Sci. Technol. B8, 1018 (1990).
- 28) T.J. Drummond : Phys. Rev. B59, 8182 (1999).
- 29) H. Hasegawa and H. Ohno: J. Vac. Sci. Technol. B4, 1130 (1986).
- W.A. Harrison and J. Tersoff : J. Vac. Sci. Technol. B4, 1068 (1986).
- 31) T. Teraji and S. Hara : Phys. Rev. B70, 035312 (2004).
- 32) H. Hasegawa, T. Sato and C. Kaneshiro : J. Vac. Sci. Technol. B17, 1856 (1999).
- 33) T. Sato, S. Kasai and H. Hasegawa : Appl. Surf. Sci. 175/

176, 181 (2001).

- 34) H. Hasegawa, T. Sato and S. Kasai : Appl. Surf. Sci. 166, 92 (2000).
- 35) H. Hasegawa, Y. Koyama and T. Hashizume : Jpn. J. Appl. Phys. 38, 2634 (1999).
- 36) R. Tung : Phys. Rev. Lett. 84, 6078 (2000).
- 37) R. Tung : Phys. Rev. B64, 205310 (2001).
- 38) D.A. Ricci, T. Miller and T.-C. Chiang : Phys. Rev. Lett. 93, 136801 (2004).
- 39) J. Tersoff: Phys. Rev. B30, 4874 (1984).
- 40) C. Tejedor and F. Flores : J. Phys. C11, L19 (1978).
- 41) W. Mönch : Appl. Surf. Sci. 117/118, 380 (1997).
- 42) J. Robertson : J. Vac. Sci. Technol. B18, 1785 (2000).
- 43) J. Robertson : Eur. Phys. J. Appl. Phys. 28, 265 (2004).
- 44) C.G. Van de Walle : Phys. Rev. 39, 1871 (1989).
- 45) C.G. Van de Walle and J. Neugebauer : Nature **423**, 626 (2003).
- 46) R.A. McKee, F.J. Walker, M. Buongiorno Nardelli, W.A. Shelton and G.M. Stocks : Science **300**, 1726 (2003).
- 47) C.C. Hobs, L.R.C. Fonseca, A. Kniznik, V. Dhaandapani, S.B. Samavedam, W.J. Taylor, J.M. Grant, L.Gl Dip, D.H. Triyoso, R.I. Hedge, D.C. GIlmaer, R. Garcia, D.R. Roan, M.L. Lovejoy, R.S. Rai, E.A. Hebert, H-H. Tseng, S.G.H. Anderson, B.E. White and P.J. Tobin : IEEE Trans. Electron. Devices **51**, 971 (2004).
- K, Rajagopalan, J. Abrokwah, R. Droop and M. Passlack : IEEE Electron Dev. Lett. 27, 959 (2006).
- 49) M. Akazawa and H. Hasegawa : J. Vac. Sci. Technol. B27, 2060 (2007).
- 50) Y. Xuan, H.C. Lin and P.D. Ye : Appl. Phys. Lett. 88, 263518 (2006).
- 51) 長谷川英機:表面科学 10,838 (1989).
- 52) 長谷川英機:応用物理 60, 1214 (1991).