

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008年度～2010年度

課題番号：20540310

研究課題名(和文) 界面構造に起因した新しいショットキーバリア理論の展開

研究課題名(英文) New Schottky-barrier theory responding to interface structures

研究代表者

中山 隆史 (NAKAYAMA TAKASHI)

千葉大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：70189075

研究成果の概要(和文)：

最近の実験で、従来の理論では全く説明ができないショットキーバリア(金属中の電子を半導体中に入れるために必要なエネルギー)の異常が多数観測された。本研究では、量子力学に基づく大型数値計算を行い、界面で特定の原子が結合すること、界面で化合物が発生すること、界面に不純物が偏析すること等がその原因であることを明らかにし、異常を一般的に予言できる新しい理論を構築した。

研究成果の概要(英文)：

Recent experiments found unusual behaviors of Schottky barrier, i.e., the energy-level difference between metal and nonmetal materials, which cannot be explained by previous theories. By using quantum mechanical calculations, this project has shown that such behaviors originate from the selective atomic bonding, the formation of compounds, and the segregation of impurities at interfaces, and has constructed a new generalized theory of Schottky barrier.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究代表者の専門分野：物性理論、表面界面物理

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：ショットキーバリア、界面、第一原理計算、電荷中性準位、シリサイド、偏析

## 1. 研究開始当初の背景

金属/非金属界面を特徴づける最も基本的な物理量はショットキーバリア(非金属のバンドに対する金属のフェルミエネルギーEFの相対的なエネルギー位置)であり、バリアを決めている起源を解明することは界面物理の最重要な学術的課題である。最近、2つの代表的な界面(Al/HfO<sub>2</sub>等の金属/高誘電率酸化物界面と不純物が偏析したAu/Si界面)で、従来の電荷中性準位理論では全く説明できないバリアの異常な振る舞いが発見された。その原因として、我々は界面における原子間結合の選択性・界面化合物の存在・界面偏析

原子層の出現などを提案していたが、未だその妥当性は示されていなかった。このように自発発生する界面構造を理論的に分類し、界面構造を取り入れた新しいショットキーバリア理論を構築することは、界面科学を広げ発展させていく上で重要な課題である。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、第一原理計算を用いて、金属/非金属界面の安定形態(界面原子間の結合・化合物化と混晶化・偏析界面等)を分類し、各界面構造とショットキーバリアの関係を明らかにすることで、界面構造に起因したシ

ショットキーバリアの新しい一般化理論（モデル描像）を構築することである。特に、界面での選択的な原子間結合や混晶・偏析化はどのようなメカニズムで発生するか、それら構造は熱的に安定か、それら構造はバリアをどのように変化させるかを明らかにする。

### 3. 研究の方法

本研究では、界面形態の理論的分類を行い、それに対応したショットキーバリアの起源を解明する。そのため実験と比較できる代表的物質を用いた。金属としては sp 電子系金属の Al, Ti と d 電子系の Au, Ni を、非金属としてはイオン性の強い  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  酸化物、共有性の強い Si、その中間の InN 等を用いた。研究は以下の手順で進めた。

(1) 第一原理計算に基づく界面構造・ショットキーバリア相関の解明： 密度汎関数理論に基づく擬ポテンシャル電子状態計算法を用い、界面結合や界面化合物、界面偏析の安定性とショットキーバリアの計算を行った。安定性は全エネルギー計算から判定し、バリアは XPS に倣い内殻電子を基準に求めた。電荷移動、バンド構造変化、界面局在電子波動関数を解析し、安定な界面構造とその構造に伴うバリアの形成機構を明らかにした。

(2) モデル理論の構築： モデル化は、何が起こっているかを物理的に理解するため、及び第一原理計算に頼らず広範囲の界面の予言を行うために不可欠である。界面の原子間結合を重視した強結合モデルを基本に、界面構造とショットキーバリアの関係を定量的に予言できるモデルを作成し、第一原理計算によりその正当性をチェックした。

### 4. 研究成果

#### (1) 金属/酸化物界面のバリア異常の解明：

金属/高誘電率酸化物界面で観測されていたショットキーバリア異常の原因を、第一原理電子状態計算を行い明らかにした。図 1 (a)、1 (b) は、界面において金属 (Au, Al) と酸化物 ( $\text{HfO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) 間の原子結合が変化すると、金属のフェルミエネルギー (EF) の位置が酸化物のバンドギャップ内でどのように動くかを調べた結果である。いずれの金属においても、酸素 (O) と結合すると EF は伝導帯に近づき、カチオン (Hf, La) と結合すると価電子帯に近づくことが分かる。この結果は、金属種に依存しない共通のメカニズムが EF の位置、つまりショットキーバリアを決めていることを明白に示している。

そこで界面の電子構造を詳細に調べることにより、図 2 に示すモデルを用いて EF 位置が予言できることを明らかにした。このモデルにおいて、様々な  $t$  は金属および酸化物の電子占有状態と非占有状態の間の電子移動エネルギー (electron transfer energy、

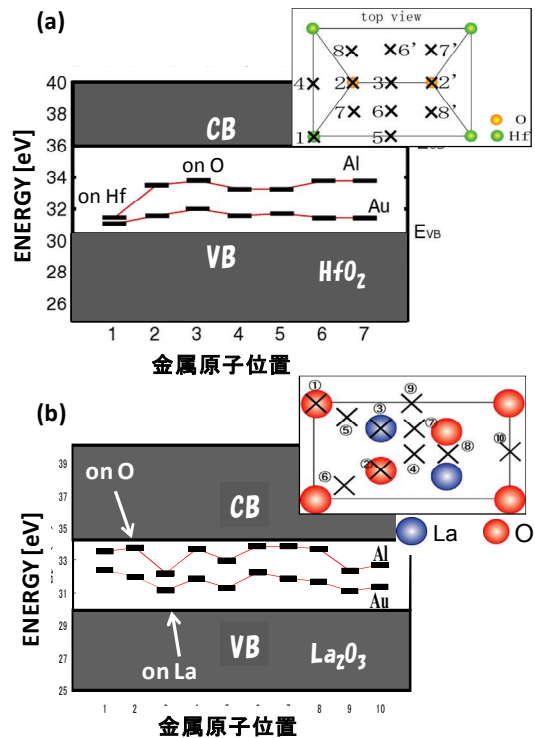
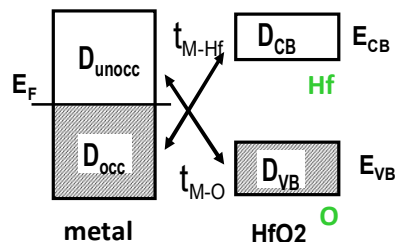


図 1. (a)  $\text{HfO}_2$ 、及び (b)  $\text{La}_2\text{O}_3$  金属界面での金属のフェルミエネルギーの原子位置依存性。VB・CB はそれぞれ酸化物の価電子帯・伝導帯。

界面の原子間結合に対応する)、 $D$  はそれらの状態密度である。 $t$  に起因して界面で電子状態の混成が起これ、界面をまたがった電荷移動が誘起されて、図 2 の式のように電荷中性準位の位置 (つまりバリア) が決まることになる。この理論は一般化電荷中性準位理論と呼ばれ、界面構造を考慮した新しいショットキーバリアの理論である。

この理論によると、Al 等の電気陰性度の小さい金属は界面で酸素と結合するために高い EF 位置を持ち、Au 等の陰性度の大きい金属はカチオンと結合するために低い EF 位置を持つ。すなわち、両者金属の仕事関数差は真空中より酸化物界面で大きくなることになり、界面では差が小さくなるべきとする従来理論では決して説明できない異常を引き



$$\phi_{CNL}^G = E_{VB} + E_G \frac{D_{unocc} \cdot D_{VB} \cdot |t_{M-O}|^2}{D_{unocc} \cdot D_{VB} \cdot |t_{M-O}|^2 + D_{occ} \cdot D_{CB} \cdot |t_{M-Hf}|^2}$$

図 2. 一般化電荷中性準位理論におけるモデル (上) と導出した一般化電荷中性準位の表式 (下)。

起こすことになる。さらに、原子間結合によるバンド混成の強さから分極を見積もることにより、バリアは界面バンド分極の単純和から見積もられることがわかり、モデルの定量化も可能となった。

### (2) 金属/Si 界面に発生する化合物がつくるバリアの解明：

金属界面では、金属原子が拡散して半導体と混じり化合物を形成する。まずどのような金属が化合物を形成するかを第一原理計算により調べた。図3(a)は、様々な組成のシリサイドの形成エネルギーである。Ti や Ni は化合物になるが、Au や Al は乱雑混晶化するだけであることが分かる。電子構造を解析することで、シリサイドは Si の p 電子を金属の電子非占有な d 軌道に移動させることで安定化していることが明らかになった。そのため、非占有 d 軌道を持つ Ti や Ni はシリサイドをつくるが、その軌道のない Au や Al はシリサイドを形成できない。

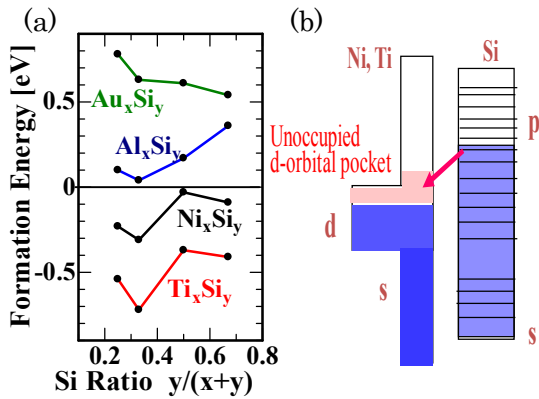


図3. (a)種々のシリサイドの形成エネルギー. (b)シリサイドの安定化メカニズムの模式図.

次に、シリサイドの組成 ( $Ni_xSi_y$  の  $x$  と  $y$  の比) が変化すると、Si 界面におけるフェルミエネルギー位置 (EF) はどう変化するかを調べた (図4)。Si 組成が増えると共に EF は単調に上昇することが分かった。その起源はシリサイドの安定化機構と関係する。Si 組成が増えると、図3(b)に示す Si の p 軌道からの電子移動量は相対的に減るために、最終的に達成される EF 位置は高くなる。

界面のシリサイド中に不純物をドーピングすると、EF 位置が変化する異常が観測されていたが、その起源は不明であった。ドーピングしたシリサイドの電子構造を解析し、図5のように、P などの V 族不純物は Si サイトを置換しシリサイドの EF 位置を高くすること、B などの III 族不純物は Si および金属サイトの両サイトを置換し EF 位置を若干低くすることを明らかにした。さらに、P は Si より価電子数が多いため EF 位置が高くなるなど、これらドーピング特性もシリサイドの安定化機

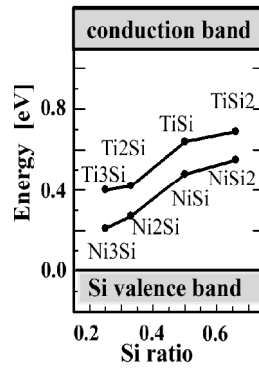


図4. シリサイドのフェルミエネルギーの組成依存性.

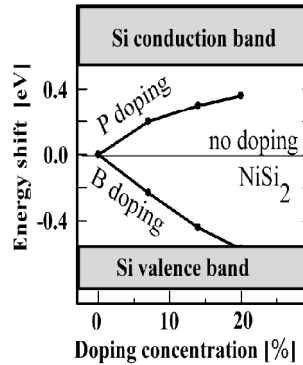


図5. シリサイドのドーピング特性.

構と深く関係することを解明した。

### (3) 金属/Si 界面の不純物偏析層がつくるバリアの解明：

Si 中に不純物をドーピングすると、不純物が界面に熱偏析し、ショットキーバリアを変調させることが知られているが、その起源は明らかでなかった。Au/Si 界面において 18 種類の界面偏析原子の安定性とバリア変調量を第一原理計算で調べ、B, P, As 等の Si のドーパントは界面に析出しやすいこと、図6のように界面原子種が II 族から VI 族に変化すると金属のフェルミエネルギー位置 (EF) は単調に増加することを明らかにした。さらに偏析原子がつくる分極場を解析することで、増加の原因は、図7に示すように、界面での Si の不對ボンドの終端に伴う Si の電荷中性準位 (CNL) の変化にあることを解明した。つ

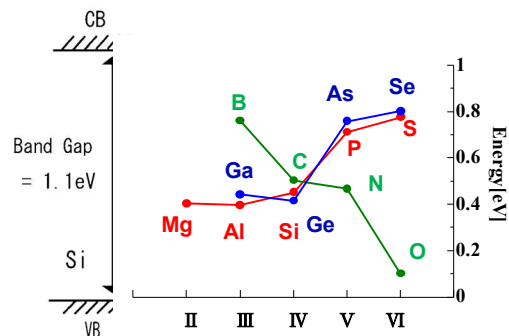


図6. Au/Si 界面における偏析原子が誘起するフェルミエネルギー変化の化学的傾向.

まり、図 7(a)のように価電子数が Si より少ない原子では、Si との一部の結合性軌道が電子非占有となり EF 位置が下がり、図 7(b)のように価電子数が増えると、反結合性軌道が占有され EF 位置は上昇する。

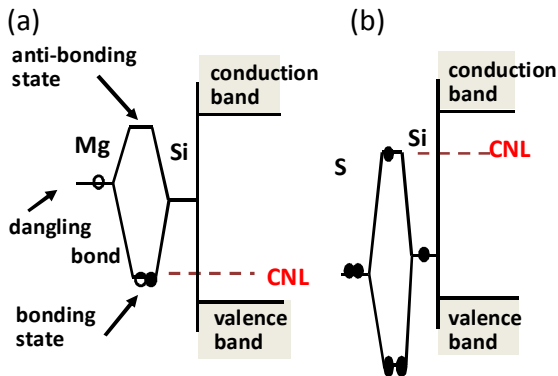


図 7. 界面偏析原子が誘起するフェルミエネルギー変化のメカニズム. 価電子数が (a) 4 未満、および (b) 5 以上の場合.

#### (4) 金属/InN 界面におけるバリア異常起源の解明:

第一原理計算により金属 (Al, Au)/InN 界面のショットキーバリアを調べ、図 8 のように、InN の電荷中性準位は伝導帯内にあるために界面では金属から InN へ電子が流れ込みバリアの異常が起こること、その原因は In の原子半径が大きく InN の伝導帯幅が非常に大きい点にあること、界面が In、N 極性のいずれでも同じ異常が起こるが無極性界面にすると異常が弱まること、面欠陥である界面だけでなく N 空孔点欠陥や転位などの線欠陥近傍でも同様の異常が発生することを明らかにした。これら結果は、従来の理論では説明できなかった金属/InN 界面でのバリア異常や実験で不明だった電子キャリアの起源を初めて解明したものである。

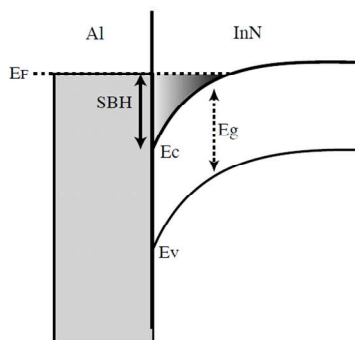


図 8. 金属/InN 界面におけるショットキーバリアの異常を示す模式図.

#### (5) 界面構造に起因した新しいショットキーバリア理論の構築:

以上のように本研究では、金属/半導体界面の副構造 (選択的な原子間結合、界面シリ

サイド化合物、界面偏析原子層など) がショットキーバリアをどのように変化させるかを明らかにした。特に、図 2、3 (b)、7 に導いた描像 (モデル) は、いずれもこれまでの理論では考えられなかった新しいメカニズムであり、これらにより新しいショットキーバリアの理論が確立された。

#### (6) 成果のインパクトと今後の展望:

本研究で構築された界面構造に起因したショットキーバリア理論は、今まで説明できなかったバリア異常の実験を多く説明し、さらに新たに現象を予言できるものであった。そのために、多種の国際会議で招待講演を受けるなど学術的に高く評価されると共に、半導体産業界にもインパクトを与えた。これら新しい界面理論は、無機半導体だけに適用されるものでなく、多くの界面で成立する普遍的なものと考えられ、有機半導体や生体の界面などへの適用も今後期待される。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 13 件)

- 1) Y. Tomita, T. Nakayama, "Metal-Atom Diffusion in Organic Solids: First-Principles Study of Graphene and Polyacetylene Systems", Appl. Phys. Express, **3** (2010) 091601-1-3. [査読有]
- 2) Y. Ono, K. Kusakabe, T. Nakayama, "Van der Waals Interactions for Isolated Systems Calculated Using Density Functional Theory within Plasmon-Pole Approximation", J. Phys. Soc. Jpn., **79** (2010) 074701-1-5. [査読有]
- 3) T. Nakayama, Y. Maruta, K. Kobinara, "Chemical Trend of Schottky-Barrier Change by Segregation Layers at Metal/Si Interfaces: First-Principles Study", ECS Trans, Vol. **33**, No. 10, pp. 1-7 (2010). [査読有]
- 4) M. Ishikawa, T. Nakayama, "First-principles study on Nitrogen-induced band-gap reduction in III-V semiconductors", Physics Procedia **3** (2010) 1363-1366. [査読有]
- 5) T. Nakayama, S. Sotome, S. Shinji, "Stability and Schottky barrier of silicides: First-principles study", Microelectronics Eng., **86** (2009) 1718-1721. [査読有]
- 6) Y. Tomita, T. Nakayama, H. Ishii, "Transient current behavior through molecular bridge systems: effects of intra-molecule current on quantum relaxation and oscillation", eJ. Surf. Sci. Nanotech., **7** (2009) 606-616. [査読有]
- 7) Y. Takei, T. Nakayama, "First-principles



- Study of Schottky-Barrier Behavior at Metal/InN Interfaces", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48** (2009) 081001-1-5. [査読有]
- 8) Y. Takei, T. Nakayama, "Electron carrier generation at edge dislocations in InN films; First-principles study", *J. Cryst. Growth*, **311** (2009) 2767-2771. [査読有]
  - 9) M. Ishikawa, T. Nakayama, "First-principles study on band-gap reduction in GaN/GaSb superlattices", *Microelectronics J*, **40** (2009) 824-826. [査読有]
  - 10) H. Ishii, Y. Tomita, Y. Shigeno, T. Nakayama, "Relaxation Process of Transient Current through Nanoscale Systems; Density Matrix Calculations", *eJ. Surf. Sci. Nanotech.*, **6** (2008) 213-221. [査読有]
  - 11) M. Oda, T. Nakayama, "Energy-level alignment, ionization, and stability of bio-amino acids at amino-acid/Si junctions", *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, (2008) 3712-3718. [査読有]
  - 12) R. Kobayashi, T. Nakayama, "Atomic and electronic structures of stair-rod dislocations in Si and GaAs", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**(2008)4417-4421. [査読有]
  - 13) T. Nakayama, S. Shinji, S. Sotome, "Why and How Atom Intermixing Proceeds at Metal/Si Interfaces; Silicide Formation vs. Random Mixing", *ECS Trans*, Vol.16, No.10, p.787-795 (2008). [査読有, 招待講演論文]
- [学会発表] (計 30 件)
- 1) T. Nakayama 他 11 名(第 1 番目), "Theory of Workfunction Control of Silicides by Doping for Future Si-Nano-Devices based on Fundamental Physics of Why Silicides Exist in Nature", 2010 IEEE International Electron Devices Meeting, Dec.7, 2010, San Francisco, USA.
  - 2) T. Nakayama, "Physics of Metal Silicides: Stability, Stoichiometry, and Schottky Barrier Control", Int. Conf. on Solid-State and Integrated Circuit Technology, Nov. 3, 2010, Shanghai China. [招待講演]
  - 3) 中山隆史, "ナノ界面科学の課題", 応用物理学会講演会, 長崎大, 9月16日(2010). [シンポジウム招待講演]
  - 4) 中山隆史, "金属/絶縁体界面の物理-電子準位はどのように整列するのか-", 触媒学会燃料電池関連触媒研究会, 伊東, 9月9-10日(2010). [招待講演]
  - 5) T. Nakayama, S. Sotome, "Doping properties of metal silicides: first-principles study on solubility and Schottky barrier", 30th Int. Conf. Physics of Semiconductors, July 29, 2010, Seoul, Korea.
  - 6) Y. Tomita, T. Nakayama, "Metal-atom diffusion in organic semiconductors: graphene and oligoacene systems", 30th Int. Conf. Physics of Semiconductors, July 29, 2010, Seoul, Korea.
  - 7) T. Nakayama, "Segregation-induced Schottky-barrier change at metal/Si interfaces: First-principles study on chemical trend", Int. Conf. Superlattices, Nano-structures and Nanodevices 2010, July 20, 2010, Beijing, China.
  - 8) M. Ishikawa, T. Nakayama, "Photo-absorption spectra of nitrogen-doped InP and GaP: Comparison of direct and indirect band-gap systems", Int. Conf. Superlattices, Nano-structures and Nanodevices 2010, July 22, 2010, Beijing, China.
  - 9) T. Nakayama, "Stability, Doping, and Schottky Barrier of Polymorphic Silicides: First-principles Study", Int. Symp. Technology Evolution for Silicon Nano-Electronics, Jun 5, 2010, Tokyo, Japan
  - 10) T. Park, T. Nakayama, "First-principles study of metal-cluster adsorption on graphene/graphite sheets", 5th Int. Workshop on Electronic Structure and Processes at Molecular-Based Interfaces, Jan. 26, 2010, Chiba, Japan.
  - 11) T. Nakayama, "Transient current behavior at nano-contact nano-scale systems", Photonics Integration-Core Electronics Workshop, July 3, 2009, Cambridge, UK. [招待講演]
  - 12) T. Nakayama, "Physics of Schottky barrier at metal/high-k-oxide interfaces 2nd Int. Workshop on Epitaxial Growth and Fundamental Properties of Semiconductor Nanostructures, Aug. 9-14, 2009, Anan, Japan. [招待講演]
  - 13) T. Nakayama, M. Oda, "Ionization and Hole-transport in Bio-amino-acid Protein using Amino-acid/Semiconductor Junctions", 15th Int. Symp. Intercalation Compounds, May 12, 2009, Beijing, China.
  - 14) Y. Tomita, T. Nakayama, "Adsorption and Diffusion of Metal Atoms in/on Graphene Sheets; First-principles Study", 15th Int. Symp. Intercalation Compounds, May 13, 2009, Beijing, China.
  - 15) T. Nakayama, S. Sotome, S. Shinji,

- “Stability and Schottky barrier of silicides: First-principles study”, 16th Biannual Conf. Insulating Films on Semiconductors, Jun. 30, 2009, Cambridge, England.
- 16) Y. Tomita, T. Nakayama, “Metal atom diffusion in organic solids: first-principles study” G-COE Workshop on Organic Electronics: Electronic States, Charge Transport and Devices, Nov. 5, 2009, Chiba, Japan. [招待講演]
  - 17) T. Nakayama, S. Sotome, “Physics of Polymorphic Silicide Interfaces; First-principles Study of Stability, Doping, and Schottky Barrier”, 2009 MRS Fall Meeting, Dec. 1, 2009, Boston, USA.
  - 18) Y. Tomita, T. Nakayama, “Universal Behavior of Metal-atom Diffusions in Organic Pentacene and Graphene Systems; First-principles Study”, MRS Fall Meeting, Dec.2, 2009, Boston, USA.
  - 19) T. Nakayama, “Transient current behavior in nano-linked molecular-bridge systems; what causes applied-pulse deformation?”, 5th Int. Conf. Molecular Elect. Bioelectronics, Mar.16, 2009, Miyazaki, Japan.[招待講演]
  - 20) Y. Tomita, T. Nakayama, “Metal-atom diffusion in organic solids: graphene and acetylene prototypes”, 5th Int. Conf. Molecular electronics and Bioelectronics, Mar. 17, 2009, Miyazaki, Japan.
  - 21) 中山隆史, “未来デバイス界面の物理—ショットキーバリアと量子散逸を例に”, 応用物理学会講演会,筑波大,4月1日(2009). [シンポジウム招待講演]
  - 22) 中山隆史, “可視光で見る埋もれた界面の電子:反射率差分光(RDS)の物理”, 応用物理学会講演会,筑波大,3月31日(2009). [シンポジウム招待講演]
  - 23) T. Nakayama, R. Ayuda, H. Nii, K. Shiraishi, "Physics of Schottky barrier at metal/high-k interfaces", 2008 MRS Spring Meeting, Mar.24-28, 2008, San Francisco, USA.[招待講演]
  - 24) T. Nakayama, Y. Shigeno, “Current-induced quantum friction of nano-linked molecule vibration”, 29th Int. Conf. Physics Semiconductors, July 29, 2008, Rio de Janeiro, Brazil.
  - 25) T. Nakayama, S. Shinji, “Stability and Schottky barrier of polymorphic NixSiy silicides on Si substrate; first-principles study”, 29th Int. Conf. Physics Semiconductors, July 29, 2008, Rio de Janeiro, Brazil.
  - 26) T. Nakayama, Y. Takei, “Electron carrier generation by edge dislocations in InN films; first-principles study”, 29th Int. Conf. Physics Semiconductors, Aug. 1, 2008, Rio de Janeiro, Brazil.
  - 27) T. Nakayama, Y. Shigeno, “Theory of current-induced friction of nano-linked molecule vibration”, 15th Int. Conf. Superlattices, Nanostructures, Nano devices, Aug. 7, 2008, Natal, Brazil.
  - 28) T. Nakayama, Y. Takei, “First-principles study of defect-induced carrier generation in InN films; dislocation vs. vacancies and electrode interfaces”, 15th Int. Conf. Superlattices, Nanostructures, Nano devices, Aug. 5, 2008, Natal, Brazil.
  - 29) T. Nakayama, “Current-induced quantum friction in nano-linked molecule vibration”, 13th Advanced Heterostructure and Nanostructures Workshop, Dec. 9, 2008, Kona, USA.
  - 30) Y. Tomita, T. Nakayama, “Electronic breathing of transient current through molecule-bridge systems”, 13th Advanced Heterostructure and Nanostructures Workshop, Dec. 9, 2008, Kona, USA.
- [図書] (計2件)
- 1) T. Nakayama, Y. Kangawa, K. Shiraishi, "Atomic Structures and Electronic Properties of Semiconductor Interfaces", in "Comprehensive Semiconductor Science and Technology", Eds. Mahajan, Kamimura, and Bhattacharya, Elsevier B.V., Amsterdam (2011) Section 1.12, pp.113-174.
  - 2) K. Shiraishi, T. Nakayama, "Role of computational science in Si nanotechnologies and devices", in "The Oxford Handbook of Nanoscience and Technology", Eds. Narlikar and Fu, Oxford University Press (2010), Vol.III, pp.1-46.
- [その他]  
ホームページ等  
<http://phys8.s.chiba-u.ac.jp/nakayamal/index.html>
6. 研究組織
- (1) 研究代表者  
中山 隆史 (NAKAYAMA TAKASHI)  
千葉大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号：70189075
  - (2) 研究分担者 なし
  - (3) 連携研究者 なし