

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月22日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760500

研究課題名（和文）機能性界面における非平衡量子電子輸送特性

研究課題名（英文）Nonequilibrium Quantum Electron Transport Properties of Functional Interfaces

研究代表者

王 中長（ZHONGCHANG WANG）

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号：20510548

研究成果の概要（和文）：

SiC 用電極作製には、金属/SiC 界面化学反応が不可欠であり、形成される化合物が電極特性に影響を及ぼす。SiC 上にチタンとアルミニウムを堆積させて、高温熱処理によりTi₃SiC₂ 化合物の形成を走査透過電子顕微鏡より同定した。STEM 観察から界面は原子レベルで平坦であり格子不整合に起因したミスフィット転移の形成が無い高い整合性を有していた。第一原理計算によるSi-C-Si界面に炭素一層を介することによって、ワイドギャップ半導体用電極界面に形成されるショットキー障壁が著しく低減して、低抵抗界面を形成することが分かった。

伝導電子を生み出すキャリア供給層を SrTiO₃ 絶縁体間に挟み込んだ「絶縁体層/キャリア供給層/絶縁体層」の層状界面構造をもつ高品質超格子構造を作製し、絶縁体層の体積を増加させると反対に電気が流れやすい金属状態になる現象(導電化)を発見しました。最新の電子顕微鏡技術を用いた原子構造解析と電子状態の理論計算を駆使して、「絶縁体を増加させると界面で結晶のひずみが少なくなり高導電化すること」を解明しました。

研究成果の概要（英文）：

The origin of the long-standing contact issue in silicon carbide devices can be understood and technologically manipulated at atomic level. Using advanced transmission electron microscopy, we attributed qualitatively the formation of ohmic contacts to silicon carbide to an epitaxial, coherent, and atomically ordered interface. First principles calculations predict that this interface can trap an atomic layer of carbon and hence enable lowered Schottky barrier and enhanced quantum electron transport.

An unprecedented insulator-to-metal transition has been discovered in A-site excess, nonstoichiometric oxides, La_{0.5}Sr_{n+1-0.5}Ti_nO_{3n+1}, which is found to be driven by an insulating SrTiO₃ unit cell. The transition is accompanied by electron localization due to a complex interplay of electrons and phonons, and is unusual as the majority of electrons in the conducting phase are confined to within an atomic layer forming a two-dimensional electron gas.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：金属物性

キーワード：界面、電子顕微鏡、第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

炭化珪素(SiC)は、現行のシリコン(Si)やガリウム砒素(GaAs)より優れた基礎物性(図1)を所有し、高周波・高出力で動作が可能な次世代のワイドバンドギャップ半導体として実用化が強く期待されている。しかしながら、そのSiCの所有する優れた物性とは裏腹に、SiCと電極間の接触抵抗が、デバイスとしての実用化の大きな障害となっている。さらに接触界面での電流輸送だけでなく、高速動作性、放熱性に大きな影響を与えるため、安定した電極形成技術は応用する上で非常に重要である。SiCデバイスの発展を妨げているのは、材料そのものの特性ではなく、低抵抗のオーミック接触の形成の難しさによるものであり、電気的に安定した接合をさせ、SiCデバイスの利点を最大限に引き出すことが必要とされている。実用化へ向け、早急に電極形成機構の解明が要求されている。

金属と酸素で主構成される酸化物は、セラミックスとして陶器から電子部品まで多岐の用途で利用されるありふれた材料ですが、大半は電気を流さない絶縁体です。近年、酸化物の薄膜作製技術が著しく向上し、原子レベルでの構造制御によって絶縁体から金属状態まで導電性の自在な制御が可能になってきました。この技術によって自然界には存在しない結晶構造や組織をもつ薄膜材料の作製も可能です。特に二次元的な層状構造(超格子)で構成される酸化物薄膜は、伝導キャリアを二次元面内に閉じこめ移動性を高めることで超伝導性や熱電変換性などの物性を示すことが知られており、次世代高性能電子回路素子への応用が期待されています。

2. 研究の目的

機能性セラミックスにおいて結晶粒界や異相界面における構造や物性の制御は電子デバイスや構造材料など応用面において極めて重要な要素技術となっている。原子直視構造解析(実験)と第一原理計算(理論)との併用によって、結晶界面における物性(電気特性)と局在原子構造・電子状態との関連性を調べ、界面における量子(電子)輸送特性を学術的に理解し、「結晶界面制御技術」の確立に向けた材料設計・評価指針の構築が目標である。

3. 研究の方法

本研究では、(1)炭化珪素(SiC)半導体

における低抵抗電極界面及び、(2)チタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)基超格子酸化物薄膜におけるドーパント界面に着目し、単結晶基板上に真空蒸着やレーザー堆積法を用いて試料を作製した。電気特性(電流輸送)評価を行い、その後、原子分解・元素識別可能な収差補正走査透過電子顕微鏡(STEM)を用い

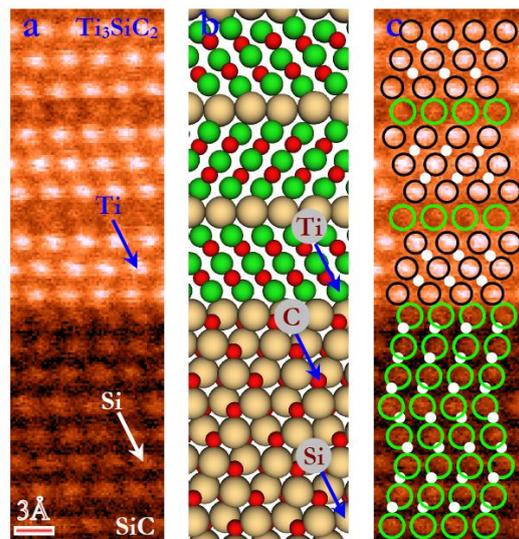


図1 STEM像と理論計算の併用の説明
て界面の原子構造解析を行った。更に第一原理による緩和構造モデルや電子状態の計算を行った。

4. 研究成果

(1) SiC用電極作製には、金属/SiC界面化学反応が不可欠であり、形成される化合物が電極特性に影響を及ぼす。SiC上にチタン(Ti)とアルミニウム(Al)を堆積させて、高温熱処理(約1000℃)によりTi₃SiC₂化合物の形成を走査透過電子顕微鏡(STEM)より同定した(図2)。電気特性評価からこの化合物層が低抵抗な電極界面形成に不可欠であった。STEM観察から界面は原子レベルで平坦であり格子不整合に起因したミスフィット転移の形成が無い高い整合性を有していた。第一



図2 SiC/Ti₃SiC₂界面のSTEM像

原理計算によるエネルギー安定構造を計算した結果、界面において二種類の原子結合、つまりSi-SiとSi-C-Siが安定であることを突き止めた(図3)。特に後者の界面に炭素一層を介することによって、ワイドギャップ半導体用電極界面に形成されるショットキー障壁が著しく低減して、低抵抗界面を形成することが分かった。電極界面では、炭素単原子層を含むSi-C-Si結合が形成され、共有結合とイオン性結合が混合した特性を有して電荷分布広がりをもつことで界面での電荷(電

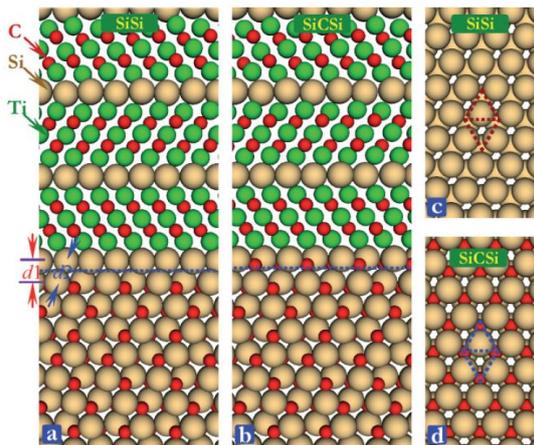


図3 SiC/Ti₃SiC₂界面のモデル

子) 移動を容易にしたと結論づけられた。

(2) 二次元層状構造に起因した特異物性が期待されるSrTiO₃酸化物をベースとした超格子構造薄膜を作製し、電気特性や原子構造、電子状態について調べた。ランタン(La)をストロンチウム(Sr)サイトに周期

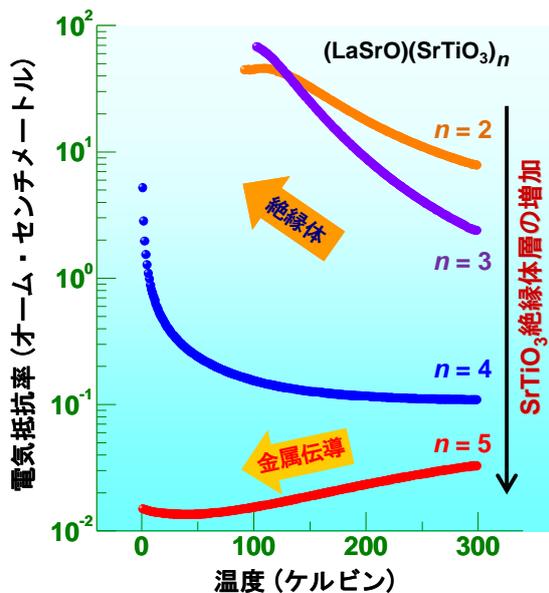


図4 測定温度による超格子薄膜の電気抵抗率の変化

的に添加置換することで生成する電子をSrTiO₃絶縁体間に閉じこめ、人工的に二次元電子ガス状態を作製した。La添加層を挟み込むSrTiO₃絶縁体層厚さを変化させた超格子薄膜の電気抵抗率の温度依存性測定により、絶縁体厚さの増加に伴い、導電性が単調増加した。積層構造変化により「金属-絶縁体転移」も観察された(図4)。高性能STEMによる原子構造や元素分布解析から原子レベルで明瞭なドーパントサイトの同定及び元素識別にも成功した(図5)。また、分光装置を用いてドーパント近傍に二次元電子ガス層の形成が確認され(図5)、この二次元電子ガス層形成及び層内での電子-電子間や電子-フォノン間相互作用により導電性が急激に変化して「金属-絶縁体転移」が発現したと推察された。上記研究成果は、界面における電気特性と原子・電子構造の相関性が得られているものの、他計測技術(光電子分光など)を用いた電子状態計測

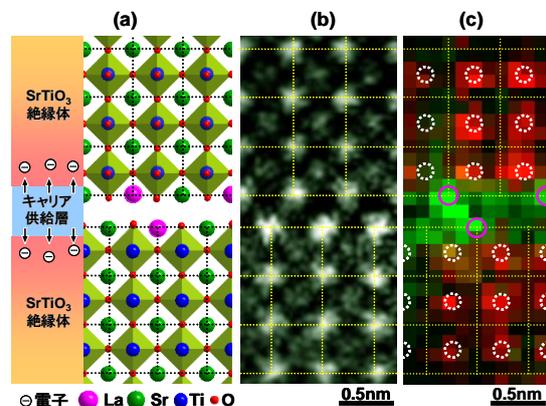


図5 金属状態をもつ超格子薄膜の原子構造解析

等による結晶界面の更なる学術的理解が課題である。

原子分解能計測技術と理論計算を融合させることで、従来経験的な手法や手探りで行ってきた材料開発やプロセス技術の分野に対して学術的な観点から材料設計指針を提案していく。まずは本成果を基軸に次世代半導体用低抵抗電極材料に着眼していく。量子論や材料冶金学の観点から界面物理の本質を学術的に理解し、産業への応用面に対して界面構造・物性制御による新材料開発やプロセス技術を提案するによって基礎研究から産業界へ発信が可能であり、社会的貢献にも寄与できると考える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 24 件)

1. Wen Zeng, Tianmo Liu, Zhongchang Wang, “Enhanced Gas-sensing Properties by SnO₂ Nanosphere Functionalized TiO₂ Nanobelts”, 查読有, **Journal of Materials Chemistry**, 22, 2012年, 3544
2. Liwei Lu, Tianmo Liu, Yong Chen, Liguang Wang, Zhongchang Wang, “Double Change Channel Angular Pressing of Magnesium Alloys AZ31”, 查読有, **Materials and Design**, 35, 2012年, 138
3. Liwei Lu, Tianmo Liu, Jian Chen, Zhongchang Wang, “Microstructure and Corrosion Behavior of AZ31 Alloys Prepared by Dual Directional Extrusion”, 查読有, **Materials and Design**, 36, 2012年, 687
4. Yanjie Xia, Xiaojuan Liu, Yijia Bai, Hongping Li, Xiaolong Deng, Xiaodong Niu, Xiaojie Wu, Defeng Zhou, Minfeng Lv, Zhongchang Wang, Jian Meng, “Electrical Conductivity Optimization in Electrolyte-free Fuel Cells by Single-component Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}-Li_{0.15}Ni_{0.45}Zn_{0.4} Layer”, 查読有, **RSC Advances**, 2, 2012年, 3828
5. Liwei Lu, Tianmo Liu, Ming-jen Tan, Jian Chen, Zhongchang Wang, “Effect of Annealing on Microstructure Evolution and Mechanical Property of Cold Forged Magnesium Pipes”, 查読有, **Materials and Design**, 39, 2012年, 131
6. Liwei Lu, Tianmo Liu, Yong Chen, Zhongchang Wang, “Deformation and Fracture Behavior of Hot Extruded Mg Alloys AZ31”, 查読有, **Materials Characterization**, 67, 2012年, 93
7. Weiwei Guo, Tianmo Liu, Hejing Zhang, Rong Sun, Yong Chen, Wen Zeng, Zhongchang Wang, “Gas-sensing Property Performance Enhancement in ZnO Nanostructures by Hierarchical Morphology”, 查読有, **Sensors and Actuators B**, 166-167, 2012年, 492
8. Zhongchang Wang, Rong Sun, Chunlin Chen, Mitsuhiro Saito, Susumu Tsukimoto, Yuichi Ikuhara, “Structural and Electronic Impact of SrTiO₃ Substrate on TiO₂ Thin Films”, 查読有, **Journal of Materials Science**, 47, 2012年, 5148
9. Shuhui Lv, Xiaojuan Liu, Hongping Li, Lin Han, Zhongchang Wang, Jian Meng, “Insulator-Metal Transition Driven by Pressure and B-Site Disorder in Double Perovskite La₂CoMnO₆”, 查読有, **Journal of Computational Chemistry**, 33, 2012年, 1433
10. Deqiang Yin, Xianghe Peng, Yi Qin, Zhongchang Wang, “Adhesion, Atomic Structure and Bonding Variation at TiN/VN Interface by Chemical Segregation”, 查読有, **Surface and Interface Analysis**, In press, 2012年
11. Liwei Lu, Tianmo Liu, Ming-Jen Tan, Yong Chen, Zhongchang Wang, “Microstructural Study of Forged Magnesium Pipes at Room Temperature”, 查読有, **Materials Science and Technology**, In Press, 2012年
12. Yanjie Xia, Xiaojuan Liu, Yijia Bai, Hongping Li, Xiaolong Deng, Xiaodong Niu, Xiaojie Wu, Defeng Zhou, Minfeng Lv, Zhongchang Wang, Jian Meng, “Electrical Properties Optimization of Calcium Co-doping System: CeO₂-Sm₂O₃”, 查読有, **International Journal of Hydrogen Energy**, In Press, 2012年
13. Zhongchang Wang, Susumu Tsukimoto, Rong Sun, Mitsuhiro Saito, Yuichi Ikuhara, “Atomic-Scale Ti₃SiC₂ Bilayers Embedded in SiC: Formation of Point Fermi Surface”, 查読有, **Applied Physics Letters**, 98, 2011年, 104101
14. Weiwei Guo, Tianmo Liu, Wen Zeng, Dejun Liu, Yong Chen, Zhongchang Wang, “Gas-sensing Property Improvement of ZnO by Hierarchical Flower-like Architectures”, 查読有, **Materials Letters**, 65, 2011年, 3384
15. Zhongchang Wang, Mitsuhiro Saito, Susumu Tsukimoto, Yuichi Ikuhara, “Heterointerfaces: Atomic Structures, Electronic States, and Related Properties”, 查読有, **Journal of the Ceramics Society of Japan**, 119, 2011年, 783
16. Deqiang Yin, Xianghe Peng, Yi Qin, Jiling Feng, Zhongchang Wang, “Quantifying Adhesion Energy of Mechanical Coatings at Atomistic Scale”, 查読有, **Applied Surface Science**, 258, 2011年, 1451
17. Zhongchang Wang, Mitsuhiro Saito, Keith P. McKenna, Lin Gu, Susumu Tsukimoto, Alexander L. Shluger, Yuichi Ikuhara, “Atom-Resolved Imaging of Ordered Defect Superstructures at Individual Grain Boundaries”, 查読有, **Nature**, 479,

- 2011年, 380
18. Shuhui Lv, Hongping Li, Zhongchang Wang, Lin Han, Yao Liu, Xiaojuan Liu, Jian Meng, “Strain Control of Orbital Polarization and Corrected Metal-Insulator Transition in $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ from First Principles”, 查読有, **Applied Physics Letters**, 99, 2011年, 202110
 19. Wen Zeng, Tianmo Liu, Zhongchang Wang, “Microstructure and Gas-Sensing Property of Titania-Added ZnSnO_3 ”, 查読有, **Materials Transactions**, 51, 2010年, 1326
 20. Deqiang Yin, Xianghe Peng, Yi Qin, Zhongchang Wang, “Electronic Property and Bonding Configuration at the $\text{TiN}(111)/\text{VN}(111)$ Interface”, 查読有, **Journal of Applied Physics**, 108, 2010年, 033714
 21. Liwei Lu, Tianmo Liu, Yong Chen, Liguang Wang, Zhongchang Wang, “Microstructure Evolution of Dual-Directional-Extruded Mg Alloy AZ31: An Experimental and Simulation Study”, 查読有, **Materials Transactions**, 51, 2010年, 2088
 22. Zhongchang Wang, Masaki Okude, Mitsuhiro Saito, Susumu Tsukimoto, Akira Ohtomo, Masaru Tsukada, Masashi Kawasaki, Yuichi Ikuhara, “Dimensionality-Driven Insulator-Metal Transition in A-Site Excess Nonstoichiometric Perovskites”, 查読有, **Nature Communications**, 1, 2010年, 106
 23. Wen Zeng, Tianmo Liu, Zhongchang Wang, “Sensitivity Improvement of TiO_2 -doped SnO_2 to Volatile Organic Compounds”, 查読有, **Physica E**, 43, 2010年, 633
 24. Zhongchang Wang, Wen Zeng, Lin Gu, Mitsuhiro Saito, Susumu Tsukimoto, Yuichi Ikuhara, “Atomic-Scale Structure and Electronic Property of the $\text{LaAlO}_3/\text{TiO}_2$ Interface”, 查読有, **Journal of Applied Physics**, 108, 2010年, 113701

[学会発表] (計 13 件)

1. Z. C. Wang, M. Saito, S. Tsukimoto, and Y. Ikuhara, “Atom-by-Atom Analysis of Functional Ceramics Interfaces and Grain Boundaries”, The 3rd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC3), Nagarakawa

Convention Center, Gifu City, Japan, (2012, 5. 9–11).

2. Z. C. Wang, M. Saito, R. Sun, C. L. Chen, S. Tsukimoto, and Y. Ikuhara, “Atomic-Scale Structure and Electronic Property of the $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ Interface”, International Symposium on Role of Electron Microscopy in Industry, Nagoya University, Nagoya, Japan, (2012, 1. 19–20).
3. Z. C. Wang, M. Saito, S. Tsukimoto, and Y. Ikuhara, “Atom-by-Atom Analysis of Functional Ceramics Interfaces”, The 21st Academic Symposium of MRS-J, Yokohama, Japan, (2011, 12. 19–21). [招待講演]
4. Z. C. Wang, M. Okude, M. Saito, S. Tsukimoto, A. Ohtomo, M. Tsukada, M. Kawasaki, and Y. Ikuhara, “Insulating-Layer-Induced Insulator-to-Metal Transition in A-site Excess Nonstoichiometric Perovskites”, 15th International Conference on Thin Films, Kyoto, Japan (2011, 11. 8–11).
5. Z. C. Wang, M. Okude, M. Saito, S. Tsukimoto, A. Ohtomo, M. Tsukada, M. Kawasaki, and Y. Ikuhara, “Insulator-to-Metal Transition Induced by Insulating Layers in A-site Excess Nonstoichiometric Oxides”, Materials Science and Technology, Columbus, Ohio, US (2011, 10. 16–20).
6. Z. C. Wang, M. Saito, K. McKenna, L. Gu, S. Tsukimoto, A. Shluger, and Y. Ikuhara, “Direct Imaging of Ordered Defect Superstructures at Grain Boundaries”, Materials Science and Technology, Columbus, Ohio, US (2011, 10. 16–20).
7. Z. C. Wang, M. Saito, S. Tsukimoto, T. Mizoguchi, M. Okude, A. Ohtomo, T. Kita, M. Tsukada, M. Kawasaki, and Y. Ikuhara, “Insulating-Layer-Induced Insulator-to-Metal Transition in Ruddlesden-Popper Series”, International Workshop on Advanced Electron Microscopy and Applications in Materials Science, Shenyang, China, (2011, 07. 11–15).
8. Z. C. Wang, M. Saito, S. Tsukimoto, and Y. Ikuhara, “Atom-by-atom Analysis of Functional Ceramics Interfaces”, The 3rd International Conference on Heterogeneous

- Materials Mechanics (ICHMM 2011), Chongming island, Shanghai, China, (2011, 5. 22-26). [招待講演]
9. Z. C. Wang, M. Okude, M. Saito, S. Tsukimoto, A. Ohtomo, M. Tsukada, M. Kawasaki, and Y. Ikuhara, “Insulator-to-Metal Transition Driven by an Insulating Layer in Ruddlesden-Popper Series”, The 20th Academic Symposium of MRS-J, Yokohama, Japan, (2010, 12. 20-22).
 10. Z. C. Wang, S. Tsukimoto, M. Saito, and Y. Ikuhara, “Introducing Ohmic Contacts into SiC Technology”, The 6th International Conference on Physical and Numerical Simulation of Materials Processing (ICPNS 2010), Cuilin, Guxi Province, China, (2010, 11. 16-19). [招待講演]
 11. Z. C. Wang, S. Tsukimoto, M. Saito, and Y. Ikuhara, “Atomic-Scale Structure and Electron Transport of SiC/Ti₃SiC₂ Interface”, The 13th International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials (iib2010), Shima, Mie, Japan, (2010, 6. 27-7. 2).
 12. Z. C. Wang, S. Tsukimoto, M. Saito, and Y. Ikuhara, “Quantum Electron Transport through Functional Interfaces”, The 2nd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC2), Nagoya, Japan, (2010, 6. 24-6. 26).
 13. Z. C. Wang, “Interface Atomic-Scale Structure and its Impact on Quantum Electron Transport”, The Third International Conference on Modeling and Simulation (ICMS2010), WuXi, JiangSu, China, (2010, 6. 4-6. 6). [招待講演]

[図書] (計 1 件)

1. Z. C. Wang, “Silicon Carbide-Materials, Processing and Applications in Electronic Device”, INTECH open, ISBN: 978-953-307-968-4, Sep. 2011 283-308

6. 研究組織

(1) 研究代表者

王 中長 (ZHONGCHANG WANG)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構
・助教

研究者番号 : 20510548