

平成 26 年 5 月 15 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540361

研究課題名(和文) 金属/半導体界面の原子拡散・構造安定性の理論：無機から有機への展開

研究課題名(英文) Theory of atom diffusion and structural stability of metal/semiconductor interfaces: from inorganic to organic systems

研究代表者

中山 隆史 (Nakayama, Takashi)

千葉大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70189075

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、量子力学に基づく大型数値計算を用いて、金属/無機・有機半導体界面における原子拡散と界面構造の安定性を調べた。その結果、原子拡散を引き起こす機動力は何か、界面の混晶・化合物化を支配する因子は何か、拡散した原子がつくる界面欠陥は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。さらに、界面構造の安定性とショットキーバリアの発生源を結びつける新しい理論を構築した。

研究成果の概要(英文)：Atom diffusion and structural stability of metal/inorganic and organic semiconductor interfaces have been studied by using the first-principles quantum mechanical calculations. This project has clarified what causes the atom diffusion, what is the important factor to classify the interface-atom mixing and the compound formation, and how the Schottky barrier changes by the interface defects. Based on these results, we constructed a new theory connecting the stability of interface and the origin of Schottky barrier formation.

研究分野：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：金属/半導体界面 第一原理計算 原子拡散 混晶化 構造安定性 界面欠陥 金属誘起ギャップ状態
有機半導体

1. 研究開始当初の背景

金属/半導体界面は、半導体の伝導・光物性測定及びそのデバイス応用のための基本構造であるが、この界面はいつまでも安定ではない。界面から半導体中に拡散侵入した金属原子は、半導体と化合物をつくったり不純物となり半導体の伝導物性を変質させ、しいてはリーク電流やショートを引き起こす。無機半導体に関しては、どんな(金属+半導体)の組合せが不安定な界面をつくり混晶・化合物化を引き起こすかは、多くの実験事実に基づき経験的に知られているに過ぎない。まして有機半導体界面に関しては、我々の知見はほとんど無い。系統的な研究を行って、界面が変化していくメカニズムを解明し、界面構造の安定性を分類し予言できる理論(モデル描像)を構築すること、さらに界面構造の変化が電子物性にもたらす変化を解明することは、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、金属/無機・有機半導体界面において、界面原子が拡散し混晶・化合物化するメカニズムを解明し、界面構造安定性の理論を構築することである。特に、拡散の動的過程とその起源、拡散後の安定な界面構造形態の分類、拡散後のショットキーバリア・接触抵抗等の電子物性、拡散から見た無機・有機半導体の本質的相違、電圧環境下における界面安定性の変化などを、具体的な系を対象とした第一原理計算に基づき明らかにする。

3. 研究の方法

本研究では、様々な無機・有機界面における界面原子拡散の起源を解明し、界面構造安定性の理論を構築する。そのために、信頼性の高い密度汎関数理論に基づく第一原理の擬ポテンシャル+全エネルギー・電子状態計算法を用いて、金属原子の熱拡散断熱ポテンシャル計算を行い、拡散経路や拡散バリア、バリア発生起源を明らかにした。具体的には以下の代表系を扱い研究を進めた。

(1) 金属/無機半導体界面での拡散と安定性の検討: まず代表的な金属/Si,Ge 界面を対象に分子動力学計算を行い、動的過程を解析することで、半導体原子の金属層への融解メカニズムや混晶相の組成を検討した。次にこの逆過程として、様々な金属原子の半導体基板内への拡散断熱ポテンシャルを計算し、拡散中の電荷分布・電子構造を解析することで、侵入形態やその機動力を解明した。特に化学ポテンシャルの観点から、界面の非侵入・化合物化・乱雑混晶化を分類する因子を明らかにした。さらに原子間結合を分析し、拡散後の界面欠陥分布とショットキーバリアの関係を明らかにした。

(2) 金属/有機半導体界面での原子拡散と安定性の検討: 代表的な有機分子固体として

オリゴアセンおよび自己組織化膜(SAM: self assembled monolayer)を取り上げ、バルク固体中および界面での金属原子の拡散断熱ポテンシャルを検討した。特に金属-有機分子間の結合に注目し、拡散形態や拡散バリアの起源を解明した。

(3) 金属/半導体界面の構造安定性理論の構築: 以上の結果を基に、安定な界面形態の分類や界面安定性を決める原因を明らかにし、界面安定性のモデル描像を確立した。

4. 研究成果

(1) 金属/無機半導体界面での半導体融解の解明: 金属/Si 界面等では、室温においても半導体の金属層への熱融解が高い確率で起こる。その起源と融解後の混晶分布を、第一原理分子動力学計算を行い解明した。図1に Au/Si 界面が融解中のスナップショット、及び解明した融解の素過程を示す。計算結果を解析することで、Si の融解は以下のように進むことを解明した; Si 上に Au を供給すると Au はまず Si 表面の不對ボンドを終端する。さらに Au を積層すると界面の Au 原子が Si 基板に1原子厚ほど熱拡散する。この侵入は Si-Si 結合から電子を奪い Au-Si 結合を発生させる。Si-Si 結合が切れた Si 原子は Au-Si 結合を保ちながら、ほとんどバリアなしに Au 層内へ融解していく。

同様に Al/Si, Ni/Si 界面等を調べることで、半導体の融解は金属原子の半導体基板への短距離拡散がトリガーになり進むことが明らかになった。さらに融解が進むと、半導体原子の多くは金属層内に一様分布するが、一部は金属表面に達し、実験に見られるように表面界面で不均一な組成分布を形成することも解明した。

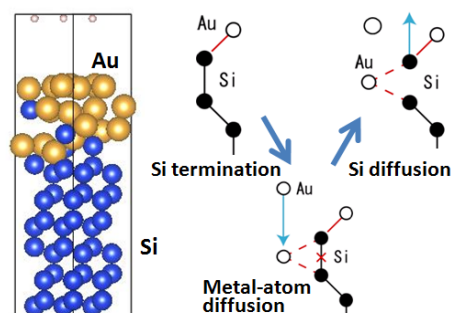


図1. Au/Si 界面での Si の融解. 左: 融解中のスナップショット、右: 融解のメカニズム.

(2) 金属/無機半導体界面での金属原子侵入の解明: 半導体の融解と共に、界面では金属原子が半導体内部まで熱拡散して不純物欠陥を形成する。拡散はバルク内の拡散にどのように繋がるか、拡散にはどのくらいのエネルギーが必要かを第一原理計算により解明した。図2は、Al/Si 界面から Al 原子が拡散する場合の断熱ポテンシャルである。Si 内部

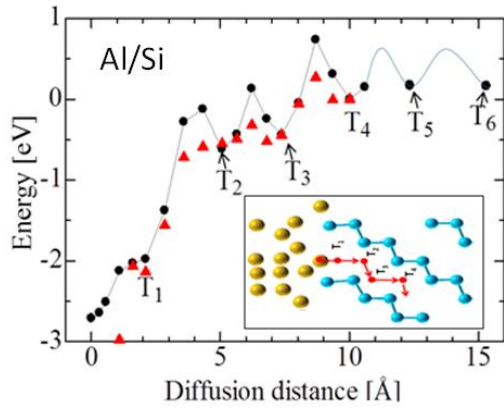


図 2. Al/Si 界面での Al の拡散侵入ポテンシャル。挿入図の赤矢印は拡散経路を示す。

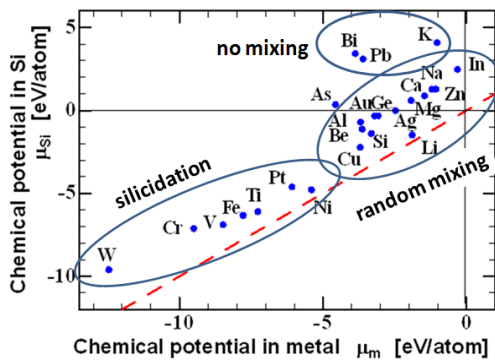


図 3. 金属/Si 界面における混合化傾向。

に進むにつれてポテンシャルは振動しながら増加する。振動は安定な tetrahedral サイト間のバリアが作り、バルク中の拡散でも見られるものである。一方、バルク内までのエネルギー増加(2.7eV)は、以下のように原子種に大きく依存する。

図 3 に、金属原子が金属内(μ_m)および Si 内(μ_{Si})にいる場合の化学エネルギーを示した。赤線から離れたエネルギー値が、界面から Si 内に拡散するために必要なエネルギーに対応する。Pb や K は原子半径が大きいため Si 基板内に侵入することはない。一方、遷移金属の Ni や Ti は Si 内に侵入しやすく、さらに化学エネルギーが低いためシリサイド化合物をつくりやすいことがわかる。他方、Al や Au も Si 内に侵入しやすいが、Si 内の化学エネルギーが高いため混晶をつくることになる。このように、金属/半導体界面の安定性は大きく分けて 3 つに分類できることが明らかになった。

(3) 界面欠陥分布とショットキーバリアの関係: 界面が崩れると欠陥が発生する。特に、界面近傍では欠陥密度が高いことが実験で知られているが、その起源は明らかでなかった。そこで、発生しやすい点欠陥の界面近傍における分布とその起源を解明した。図 4 (a)

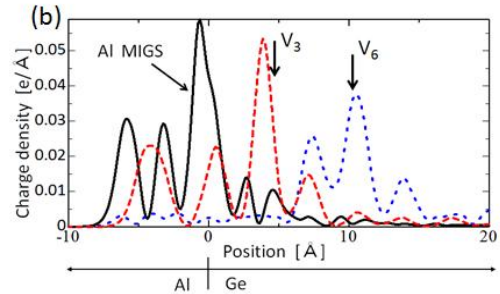
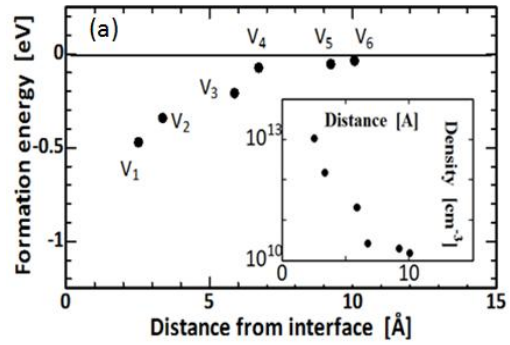


図 4. (a) Al/Ge 界面における Ge 空孔形成エネルギーと密度(挿入図)の界面からの距離依存性。(b) MIGS と Ge 空孔欠陥準位の混成。

は、Al/Ge 界面における Ge 空孔欠陥の形成エネルギーの界面からの距離依存性である。界面に近づくほど形成が容易になり、挿入図のように、界面では欠陥密度がバルク中より約 3 桁高くなるのがわかる。

界面に近いほど欠陥の形成エネルギーは小さくなる。同様な現象は、図 2 の金属原子の侵入過程(格子間欠陥形成に相当)にも見られる。その起源は、金属が誘起するギャップ状態(MIGS: metal induced gap state)にある。図 4(b)は、Al/Ge 界面における MIGS 及び Ge 空孔欠陥準位の波動関数である。MIGS(黒実線)は界面から約 5 Å 侵入している。欠陥が界面近傍にある時(赤破線)は、MIGS と欠陥準位は混成して系のエネルギーを下げるが、界面から離れる(青破線)と混成がなくなる。こうして欠陥の形成エネルギーには位置依存性が発生する。このように金属/半導体界面近傍における原子移動や欠陥形成現象は MIGS により支配されていることが明らかになった。

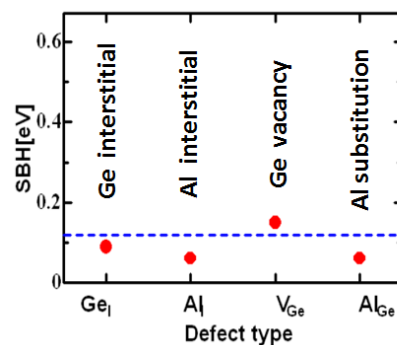


図 5. Al/Ge 界面のショットキーバリアの、界面点欠陥種依存性。青線：無欠陥界面の場合。

ところで、MIGS 侵入長はバンドギャップの逆数にほぼ比例するため、バンドギャップが大きい半導体ほど欠陥分布等の不均一性は大きくなることもわかる。

高密度な欠陥は界面の電子構造を変化させる。図 5 は、Al/Ge 界面に様々な点欠陥が発生する場合の正孔に対するショットキーバリアの値である。Ge においては MIGS の侵入長が長いので、どの種類の欠陥が発生してもバリアの変化は小さく、フェルミレベルのピン留め(Fermi-level pinning)が起きることがわかる。一方、化合物金属がつくる Fe₃Si/Ge 界面や半導体薄膜層の現れる Sn/Ge 界面では、金属側に構造が発生するためにピンニングが破れることも明らかにした。

(4)有機半導体中での金属原子拡散の解明：

無機半導体と凝集機構の異なる有機半導体中では、金属原子の拡散形態は異なる。第一原理計算により、オリゴアセン分子固体中の Al, Au の拡散断熱ポテンシャルを調べた結果を図 6 に示す。分子領域内では、Al と Au の拡散バリアに差はないが、拡散経路は炭素間結合を横切るか・沿うかで異なる。この傾向はグラフェン等にも見られ、有機分子系に普遍的なものである。一方、分子間領域では Al のバリアは 1eV と大きくなる。これは、Al は正にイオン化し有機分子とイオン結合しているため、分子から離れるのにエネルギーを多く必要とするためである。他方 Au は、分子と弱く共有結合しているためバリアの値は小さく、分子固体内を自由に拡散できることがわかる。Al に見られるイオン化は、無機半導体には見られない有機半導体系に独自の現象である。

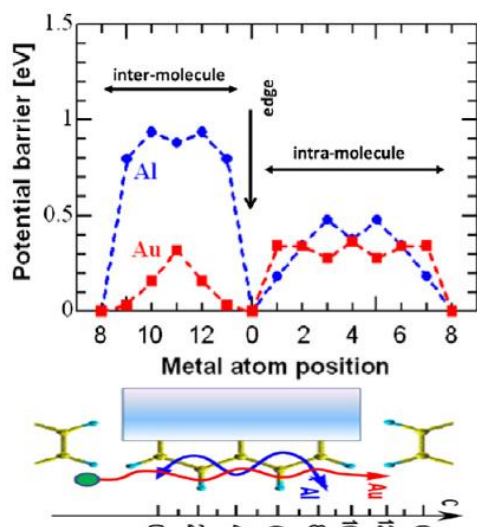


図 6. オリゴアセン分子固体中の Al, Au 金属原子の拡散ポテンシャル。下図は拡散経路。

(5)有機半導体界面からの金属原子侵入の解明： 有機分子固体に金属原子が侵入する形態を明らかにするために、ポリエチレン自己組織化膜(SAM)表面からの侵入ポテンシャル

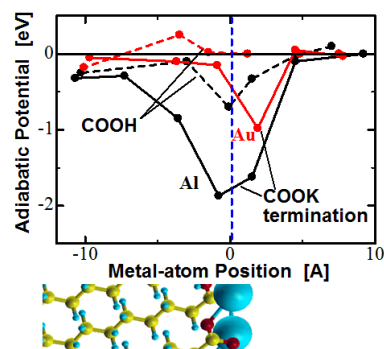


図 7. SAM 表面からの金属原子侵入の断熱ポテンシャル。COOH 終端(破線)及び COOK 終端(実線)の場合。

を調べた (図 7)。Al は表面の O 原子と結合してイオン化するため、いずれの終端でも表面にトラップされる。一方 Au は、COOH 終端表面では分子と弱く結合しバリア無しで SAM 内に侵入するが、COOK 終端表面になると、Au が負に弱くイオン化しているために正イオンの K から強い引力を受けて表面にトラップされるようになる。このように、界面終端によって、界面の安定性は制御できることがわかる。

(6)界面原子拡散と構造安定性の理論、成果のインパクトと今後の展望： 以上のように本研究では、金属/半導体界面における原子拡散と界面の構造安定性を、多様な無機・有機半導体を対象に明らかにした。特に無機半導体に対しては、図 3 で導いた界面安定性の 3 分類と図 4 (b) で示した MIGS に依る原子移動・欠陥生成のメカニズム、有機半導体に対しては、図 6, 7 で示したバリア形成機構は、これまでの理論では考えられなかった新しい描像(モデル)である。このように界面構造安定性の理論は確立され、本研究は学術的に大きな価値を持っていると考えている。

一方、本研究で得られた成果は、最近のナノスケール界面に見られる多くの実験結果を説明すると共に、将来の実験やそのデバイス応用に指針を与えるものである。実際、研究終了後の 2014 年 8 月には国際会議で招待講演を行う予定であり、半導体産業界にもインパクトを与えると期待される。これら新しい界面構造安定性の理論は、今後、安定な界面を形成するためにはどのような界面構造を設計したらよいか等の研究へと発展すると期待される。

5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計 12 件)

- 1) T. Hiramatsu, T. Yamauchi, M. Y. Yang, K. Kamiya, K. Shiraiishi, T. Nakayama, "First-principles evaluation of penetration energy of metal atom into Si substrate", *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** (2014) 058006-1-3. <http://dx.doi.org/10.7567/JJ>

- AP. 53.058006 [査読有]
- 2) K. Kobinata, T. Nakayama, "First-Principles Study of Schottky Barrier Behavior at Fe₃Si/Ge(111) Interfaces", *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** (2014) 035701-1-7. <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.035701> [査読有]
 - 3) T. Park, Y. Tomita, T. Nakayama, "First-principles study of Pt-film stability on doped graphene sheets", *Surf. Sci.* **621** (2014) 7-15. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2013.10.011> [査読有]
 - 4) M. Ishikawa, T. Nakayama, "First-principles theoretical study of optical properties of oxygen-doped II-VI semiconductors", *Physica Stat. Sol. C*, in press (2014) DOI 10.1002/pssc.201300557. [査読有]
 - 5) M. Ishikawa, T. Nakayama, "First-principles study of oxygen-doping states in II-VI semiconductors", *Physica Stat. Sol. C* **10** (2013) 1385-1388. DOI: 10.1002/pssc.201300249 [査読有]
 - 6) M. Y. Yang, K. Kamiya, T. Yamauchi, T. Nakayama, K. Shiraishi, "Energetics and electron states of Au/Ag incorporated into crystalline/amorphous silicon", *J. Appl. Phys.* **114** (2013) 063701-1-7. doi: 10.1063/1.4817432 [査読有]
 - 7) Y. Kangawa, T. Akiyama, T. Ito, K. Shiraishi, T. Nakayama, "Surface Stability and Growth Kinetics of Compound Semiconductors: An Ab Initio-Based Approach", *Materials* **6** (2013) 3309-3361. doi:10.3390/ma6083309 [査読有]
 - 8) Y. Tomita, T. Nakayama, "First-principles Calculations of Metal-atom Diffusion in Oligoacene Molecular Semiconductor Systems", *Organic Electr.* **13** (2012) 1487-1498. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2012.04.019> [査読有]
 - 9) T. Yamauchi, M. Y. Yang, K. Kamiya, K. Shiraishi, T. Nakayama, "Theoretical study of Si-based ionic switch," *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012) 203506-1-3. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4718758> [査読有]
 - 10) T. Nakayama, K. Kobinata, "Physics of Schottky-barrier change by segregation and structural disorder at metal/Si interfaces: First-principles study", *Thin Solid Films* **520** (2012) 3374-3378. doi:10.1016/j.tsf.2011.10.091 [査読有, 招待講演論文]
 - 11) M. Ishikawa, T. Nakayama, "N-doping induced band-gap reduction in III-V semiconductors: First-principles calculations", *Phys. Stat. Sol. C* **8** (2011) 352-355. DOI 10.1002/pssc.201000578 [査読有]
 - 12) T. Nakayama, "Optical Response Spectra of Surfaces and Interfaces", *J. Vac. Soc. Jpn.* **54**(2011)529-536. <http://dx.doi.org/10.3131/jvsj2.54.529> [査読有]
- [学会発表] (計 35 件)
- 1) T. Nakayama, "Physics of Interface Segregation: What Determine Schottky Barrier at Metal/Semiconductor Interfaces?", 2013 JSAP-MRS (Japan-USA) Joint Symposia, Sept. 16-20, 2013, Kyoto Japan. [招待講演]
 - 2) T. Nakayama, K. Sato, "Quantum Processes of Exciton Dissociation at Semiconductor Heterointerfaces", *Int. Symp. Advanced Nanodevices and Nanotechnology (ISANN 2013)*, Dec. 8-13, Kauai U.S.A.
 - 3) Y. Tomita, T. Park, T. Nakayama, "Enhanced stability of Pt monolayer films on doped graphene sheets", *Int. Symp. Advanced Nanodevices and Nanotechnology (ISANN 2013)*, Dec. 8-13, 2013, Kauai U.S.A.
 - 4) K. Sato, T. Nakayama, "Quantum processes of Exciton dissociation at Organic Semiconductor Interfaces", *Int. Conf. Solid State Devices and Materials*, Sept. 24-27, 2013, Fukuoka Japan.
 - 5) K. Kobinata, T. Nakayama, "Stability and Schottky Barrier of Spin-polarized Fe₃Si/Ge Interfaces: First-Principles Study", 8th Int. Conf. Silicon Epitaxy and Heterostructures (ICSI-8), June 2013, Fukuoka, Japan.
 - 6) M. Ishikawa, T. Nakayama, "First-principles study of oxygen-doping states in II VI semiconductors", 40th Int. Symp. Compound Semiconductors, May 19-23, 2013, Kobe Japan.
 - 7) M. Ishikawa, T. Nakayama, "First-principles study of oxygen-doping electric optical states in II-VI semiconductors", 18th Int. Conf. Electron Dynamics in Semiconductors, Optoelectronics and Nanostructures, July 22-26, 2013, Matsue, Japan.
 - 8) M. Ishikawa, T. Nakayama, "First-Principles Theoretical Study of Optical Properties of Oxygen-doped II-VI Semiconductors", 16th Int. Conf. II-VI Compound and Related Materials, Sept. 9 - 13, 2013, Nagahama, Japan.
 - 9) Y. Tomita, T. Nakayama, "Chemical Trend of Atomic Impurity States in Organic Semiconductor Films; Theoretical Investigation", 2012 Int. Conf. on Solid State Devices and Materials (SSDM2012), Sept, 2012, Kyoto Japan.

- 10) Y. Tomita, T. Nakayama, S. Okada, "First-principles Study of Atomic Impurity States in Organic Semiconductors: Their Chemical Classification", 31st Int. Conf. Phys. Semicond. (ICPS2012), July 31-Aug.3, 2012, Zurich Switzerland.
- 11) K. Kobinata, T. Nakayama, "Disorder-induced Schottky-barrier Changes at Metal/Semiconductor Interfaces: First-principles Calculations", 31st Int. Conf. Phys. Semicond. (ICPS2012), July 31-Aug.3, 2012, Zurich Switzerland.
- 12) T. Park, T. Nakayama, "Doping-enhanced Stability of Catalytic Pt Ultrathin Films on Graphene Sheet : First-principles Calculations", 31st Int. Conf. Phys. Semicond. July 31-Aug.3, 2012, Zurich Switzerland.
- 13) M. Ishikawa, T. Nakayama, "Oxygen-doping-induced Band-gap Reduction in II-VI Semiconductors; Comparison to III-V Systems", 31st Int. Conf. Phys. Semicond. (ICPS2012), July 31-Aug. 3, 2012, Zurich Switzerland.
- 14) M. Ishikawa, T. Nakayama, "First-principles study of band-gap reduction of II-VI semiconductors by Oxygen dopings; Comparison to III-V Systems", 17th Int. Conf. Superlattices, Nanostructures, Nanodevices, July 22-27, 2012, Dresden Germany.
- 15) T. Nakayama, "Physics of Schottky-barrier change by segregation and structural disorder at metal/Si interfaces: First-principles study", ICSI-7 2011 (7th Int. Conf. Si Epitaxy and Heterostructures), Aug.28--Sept.1, 2011, Leuven Belgium. [招待講演]
- 16) K. Kobinata, T. Nakayama, "Schottky-barrier change by structural disorders at metal/Si interfaces", Simulation of Semiconductor Processes and Devices (SISPAD), Sep. 10, 2011, Osaka Japan.
- 17) T. Nakayama, H. Iizuka, G. Anagama, Y. Tomita, "How and why loop currents are generated in molecular bridge systems: density-matrix calculation of time evolution", ISANN 2011 (Int. Symp. Advanced Nanostructures and Nano-Devices), Dec. 4-9, 2011, Maui USA.
- 18) Y. Tomita, T. Nakayama, "First-principles study of metal-atom diffusion in graphene and organic solids: intrinsic difference from inorganic systems", ISANN 2011 (Int. Symp. Advanced Nanostructures and Nano-Devices), Dec. 4-9, 2011, Maui USA.
- 19) T. Park, T. Nakayama, "Enhanced

Stability of Catalytic Pt Ultrathin Films on Doped Graphene Sheets: First-principles Study", 6th Int. Symp. Surface Science (ISSS-6), Dec. 2011, Tokyo Japan.

- 20) H. Iizuka, T. Nakayama, G. Anagama, "How and Why Loop Currents Are Generated in Molecular Bridge Systems: Density-Matrix Calculation of Time Evolution", 6th Int. Symp. Surface Science (ISSS-6), Dec. 2011, Tokyo Japan.

[図書] (計2件)

- 1) 中山隆史,小日向恭祐,"計算科学に基づく半導体ナノ界面構造と電子物性の評価",「ポストシリコン半導体ナノ成膜ダイナミックスと基板・界面効果」4編1章2節,(株)NTS出版,2013年,424-433.
- 2) T. Nakayama, Y. Kangawa, K. Shiraiishi, "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.

[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