

平成22年5月24日現在

研究種目：特定領域研究
 研究期間：2006～2009
 課題番号：18063003
 研究課題名（和文）
 第一原理量子論によるナノデバイス材料・界面の物性予測
 研究課題名（英文）
 Theoretical Design of Nano-Device and Nano-Interface by First Principles Approach
 研究代表者
 白石 賢二（SHIRAISHI KENJI）
 筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授
 研究者番号：20334039

研究成果の概要（和文）：

4年間の研究において、（1）次元の異なるナノ構造間のトンネル現象の新しい物理描像の開拓、（2）書き込み／消去耐性が強いMONOS型メモリの設計指針の提案、（3）グラフェンを用いた電子構造の理論設計、（4）ナノキャパシタンスの量子効果の解明、（5）ショットキー障壁極限の破綻の理論的予言とその実験的検証、（6）シリコンナノ構造における有効質量の異常、（7）歪みチャネル層における原子空孔が電気伝導に与える影響、等多くのブレークスルーにつながる研究成果を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：

In this four years project, we have obtained many important results which lead a breakthrough of nano-technologies. The primary results are as follows. (1) Proposal of new physics between different dimensional systems. (2) Guiding principles for MONOS memories with high program/erase endurance, (3) Band structure design of graphene based materials. (4) Clarification of nano-scale capacitances. (5) Theoretical proposal of breakdown of Schottky barrier limits. (6) Anomaly of effective masses in Si nano-structures. (7) Serious effect of atomic vacancies for strained Ge channels.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合 計
2006 年度	11,900,000	0	11,900,000
2007 年度	11,900,000	0	11,900,000
2008 年度	13,400,000	0	13,400,000
2009 年度	13,400,000	0	13,400,000
総 計	50,600,000	0	50,600,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎

キーワード：第一原理計算、理論、ナノ界面、新材料

1. 研究開始当初の背景

半導体デバイスの微細化の結果、デバイスの基本単位のサイズがナノ、或いはサブナノ

の領域になってきている。この結果、すべての現象が量子論によって支配されるようになるため、次世代のデバイス開発においてナ

ノスケール界面と新規ナノ材料を量子論に基づいて理論設計することが待たれていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ポストスケーリング時代に不可欠となる「ナノスケール界面」と「新奇ナノ材料」に関する基礎的知見を、第一原理量子論等によって獲得し、ポストスケーリング時代のデバイス開発にブレークスルーを与えることである。

3. 研究の方法

新奇ナノ材料をデバイス材料として用いる際には半導体との界面、金属との界面の形成が不可欠となる。本研究課題では新奇ナノ材料が半導体、及び金属と界面を形成する際の電子構造を明らかにし、界面ダイポール等の基本的界面物性棟を第一原理量子論を用いて解明することを通して、次世代デバイス材料、次世代デバイスに不可欠なナノ界面の設計指針を明らかにする。

4. 研究成果

4年間の研究において多くのブレークスルーにつながる研究成果を得ることができた。主要な研究成果を箇条書きで示す。

- (1) 「次元の異なるナノ構造間のトンネル現象の新しい物理描像の開拓」
- (2) Si ナノドットへの電子注入が、従来はないとされてきた直接トンネル領域で温度依存を示すことを見出した。この特異な温度依存性を説明するには現時点では以下のような「大胆な仮定」が必要となっている。「十分量子ドットの真下で局在し、あるしきい値以上のトンネル確率をもつ波動関数だけが直接トンネルに寄与する」。上記のようなトンネル確率の下限が存在するという仮定がなぜ必要となるかは今後の課題であるが、トンネル確率の下限は実験における電圧の掃引レートに依存することも実験的に示した。
- (3) 「書き込み／消去耐性が強い MONOS 型メモリの設計指針の提案」
- (4) MONOS 型メモリの研究においては、①酸素混入欠陥はメモリ機能の劣化を引き起こすのに対し、②窒素空孔欠陥はメモリ機能の劣化を引き起こさないことを明らかにし、窒素空孔欠陥がデータの書込・消去によって引き起こす構造変化はヤン・テラー効果に伴う自発的対称性の破れであるため、原理的に可逆的であることも示した。
- (5) 「グラフェンを用いた電子構造の理論設計」
- (6) グラフェンを用いた電子構造の理論設計においては、例えばシート状 BN 上にグ

ラフェンを載せても、BN との相互作用により、non-bonding 的な特徴は消失しバンドギャップが生じることを明らかにした。この特徴は一般的で、欠陥の導入、原子の吸着等によっても同様のことが起こる。

- (7) 「ナノキャパシタンスの量子効果の解明」
- (8) ポストスケーリング半導体テクノロジーにおいては、ナノ構造での物理量の同定が極めて重要である。中でもキャパシタンスはその一例である。我々は第一原理量子論に基づく、ナノキャパシタンス計算手法を昨年度に定式化した。本年度は昨年得たゲートオールアラウンド型のナノキャパシタンスに加え、フロントゲート型のナノキャパシタンスの計算を行った。その結果、ゲートオールアラウンド型と同様、フロントゲート型においても一次元の状態密度の発散に起因する独特の特異なキャパシタンスの振る舞いを見せることを明らかにした。
- (9) 「ショットキー障壁極限の破綻の理論的予言とその実験的検証」
- (10) これまで「バーディーン極限」と「ショットキー極限」がショットキーバリア高さにおける絶対的な極限として信じられてきた。我々は界面の選択的な軌道混成と界面構造を第一原理量子論等で詳細に検討することにより、上記2つの極限は本当の極限ではないことを理論的に明らかにした。さらに、ショットキー極限の破綻については広島大学の宮崎教授グループと連携して実験的にも検証し、界面物理学に新しい展開を与えることに成功した。
- (11) 「シリコンナノ構造における有効質量の異常」
- (12) SOI および歪み SOI 構造におけるナノ物性の探索は、SOI チャネル層を用いたデバイスに示唆を与えるだけではなく、FINFET 等の新構造デバイスにも重要な情報となる。我々は第一原理量子論により、電子の有効質量が SOI の膜厚、歪みによってどのように変化するかを検討した。その結果、いくつかの条件が揃うと電子の縦方向の有効質量が無限大に発散することを見出した。この有効質量の発散は Si の伝導帯の下端が対称点である X 点から少しずれた位置に存在することをその起源とする極めて一般性の高い物理現象であることも数学的に証明した[山内他, Jpn. J Appl. Phys. In press]。このような有効質量の発散は SOI デバイス、新構造デバイス設計において、移動度等の悪化につながるため注意すべきものである。
- (13) 「歪みチャネル層における原子空孔が電

気伝導に与える影響」

歪みチャネルを用いた高移動度化はポストスケーリングテクノロジーとして極めて重要である。我々は第一原理量子論により、二軸性圧縮歪みを受けた Ge チャネル層においては、単原子空孔の形成エネルギーが歪みの無い Ge の場合に比べて約 1.3eV 減少し、ほぼ半分になることを見出した。このような大幅な形成エネルギーの減少は歪み印加によって極めて多数の原子空孔が歪みチャネルに導入されることを意味し、高移動度化の障害となることを示唆している。本研究結果は、将来本格的に歪み技術を取り入れる際に原子空孔形成に注意を払う必要があることを示しており、ポストスケーリングテクノロジーにおける歪み技術に一石を投じるものである。

以上のようにナノ界面の新しい物理概念の構築、ナノ新材料の設計に関係する大きな成果を多数得ることができた。

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 49 件)

- [1] Y. Sakurai, J-I Iwata, M. Muraguchi, Y. Shigeta, Y. Takada, S. Nomura, T. Endoh, S. Saito, K. Shiraishi, M. Ikeda, K. Makiyama, and S. Miyazaki, Jpn. J. Appl. Phys. 45, Art. No. 014001, 2010.査読有
- [2] J-I, Iwata, D. Takahashi, A. Oshiyama, T. Boku, K. Shiraishi, S. Okada, and K. Yabana, "A massively-parallel electronic-structure calculations based on real-space density functional theory", J. Comp. Phys. 229, 2339-2363 2010.査読有
- [3] A. Otake, K. Yamaguchi, K. Kobayashi, K. Shiraishi, "Theoretical studies on the charge trap mechanism of MONOS type memories - Relationship between atomistic information and program/erase actions", Microelectronic Eng., 86, 1849-1851, 2009.査読有
- [4] K. Kamiya, S. Yamamoto, K. Shiraishi, A. Oshiyama, "Significant Change in Electronic Structures of Heme Upon Reduction by Strong Coulomb Repulsion between Fe d Electrons", J. Phys. Chem. B, 113, 6866-6872, 2009.査読有
- [5] Y. Tomita, T. Nakayama, H. Ishii, "Transient current behavior through molecular bridge systems; effects of intra-molecule current on quantum relaxation and oscillation", e-J. Surf. Sci. Nanotech. 7, 606-616, 2009.査読有
- [6] T. Nakayama, S. Sotome, S. Shinji, "Stability and Schottky barrier of silicides: First-principles study", Microelectronic Eng. 86, 1718-1721, 2009.査読有
- [7] J. Yamauchi, "Effective Mass Anomalies in Strained Si Thin Films and Crystals", IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS, 29: 186-188, 2008.査読有
- [8] Y. Takada, M. Muraguchi, K. Shiraishi, "Quantum cascade multi-electron injection into Si-quantum-dot floating gates embedded in SiO₂ matrices", Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 6199-6202. 査読有.
- [9] M. Muraguchi, Y. Takada, S. Nomura and K. Shiraishi, "Theoretical study of the time-dependent phenomena on a two-dimensional electron gas weakly coupled with a discrete level", Jpn. J. Appl. Phys. 47, (2008) 7807-7811.査読有
- [10] S. Okada, "Energetics of nanoscale graphene ribbons: Edge geometries and electronic structures", Phys. Rev. B, 77, art. no. 041408(R) (2008).査読有
- [11] S. Okada, "Energetics of Carbon Peapods; Radial deformation of nanotubes and aggregation of encapsulated C₆₀", Phys. Rev. B, 77, 235419 (2008). 査読有
- [12] 中山隆史, 白石賢二, 「金属/絶縁体界面の物理: ショットキーバリアと原子間混晶化」、表面科学、28 巻、pp. 28-33 (2007). 査読有
- [13] K. Uchida, S. Okada, K. Shiraishi, and A. Oshiyama, "Quantum effects in a double-walled carbon nanotube capacitor", PHYSICAL REVIEW B, 76 (15): Art. No. 155436 OCT 2007.査読有
- [14] J. Yamauchi and S. Matsuno, "Effective-Mass Anomalies of Strained Silicon Thin Films: Surface and Confinement Effects", JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS PART 1-REGULAR PAPERS BRIEF COMMUNICATIONS & REVIEW PAPERS, 46 3273-3276 2007.査読有
- [15] Y. Akasaka, G. Nakamura, K. Shiraishi, N. Umezawa, K. Yamabe, O. Ogawa, M. Lee, T. Amiaka, T. Kasuya, H. Watanabe, T. Chikyow, F. Ootsuka, Y. Nara, and K. Nakamura, "Modified Oxygen Vacancy Induced Fermi Level Pinning Model Extendable to P-Metal Pinning", Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, 45, L1289-L1292, (2006).査読有
- [16] K. Shiraishi, K. Yamada, K. Torii, Y. Akasaka, K. Nakajima, M. Konno, T. Chikyow, H. Kitajima, T. Arikado and Y. Nara, "Oxygen-vacancy-induced threshold voltage shifts in Hf-related high-k gate stacks", Thin Solid Films, 508, 305-310 (2006).査読有

- [17] S. Okada, K. Nakada, K. Kuwabara, K. Daigoku, and T. Kawai, "Ferromagnetic Spin Ordering on Carbon Nanotubes with Topological Line Defects" *Phys. Rev. B* **74**, art. no. 121412(R) (2006). 査読有
- [18] T. Nakayama, S. Itaya, D. Murayama, "Nano-scale view of atom intermixing at metal/semiconductor interfaces", *J. Phys. Conf. Ser.*, **38**, 216-219 (2006). 査読有
- [19] R. Kobayashi and T. Nakayama, "Thermal annihilation process of stacking-fault tetrahedron defect in Si-film epitaxy", *Thin Solid Films*, **508**, 29-32 (2006). 査読有

〔学会発表〕（計 98 件）

- [1] K. Shiraishi, T. Nakayama, S. Miyazaki, A. Ohta, Y. Akasaka, H. Watanabe, Y. Nara and K. Yamada, "Theoretical investigations on metal/high-k interfaces", 2008 International Conference on Solid-State and Integrated-Circuit Technology, Beijing, China, Oct. 20-23, 2008. <招待講演>
- [2] K. Shiraishi, "Physics for Si nanowire FET and its fabrication", PICE International Symposium on Silicon Nano Devices in 2030: Prospects by World's Leading Scientists, October 13-14, 2009, Tokyo, Japan. <招待講演>
- [3] K. Shiraishi, "Physics of Nano-Interfaces and Nano-Structures for Future Si Nano-Devices", 216th Meeting of Electrochemical Society, October 4-9, 2009, Vienna, Austria. <招待講演>
- [4] S. Nomura, Y. Sakurai, Y. Takada, K. Shiraishi, M. Muraguchi, T. Endoh, M. Ikeda, K. Makihara, S. Miyazaki, "Physics of Nano-contact between Si Quantum Dots and Inversion Layer", 216th Meeting of Electrochemical Society, October 4-9, 2009, Vienna, Austria. <招待講演>
- [5] K. Shiraishi, "Physics of Nano-Interfaces and Nano-Structures for Future Si Nano-Devices", 10th I10th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, September 21-15, 2009, Granada, Spain. <招待講演>
- [6] K. Shiraishi, "Theoretical models for work function control", 16th biannual conference of Insulating Films on Semiconductors, June 29-July 1, 2009, Cambridge, UK. <招待講演>
- [7] K. Shiraishi, "Guiding Principles toward Future Gate Stacks Given by the Construction of New Physical Concepts", 2009 Symposium on VLSI Technologies, June 15-17, 2009, Kyoto, Japan. <招待講演>
- 演 >
- [8] K. Yamaguchi, A. Otake, K. Kobayashi, K. Shiraishi, "Universal Guiding Principles for Charge-Trap Memories with High Program/Erase Cycle Endurance, 2009 IEEE Electron Devices Meeting, Baltimore, USA, Dec. 7-9, 2009.
- [9] K. Shiraishi, K. Yamaguchi, A. Otake, and K. Kobayashi, "Atomistic Studies for MONOS-Type Charge Trap Memories -A Theoretical Guiding Principles for High Program/Erase Endurance-", The 15th International Workshop on the Physics of Semiconductor Devices, New Delhi, India, Dec.15-19, 2009. <招待講演>
- [10] K. Shiraishi, T. Nakayama, T. Nakaoka, A. Ohta and S. Miyazaki, "Theoretical Investigation of Metal/Dielectric Interfaces -Breakdown of Schottky Barrier Limits-", 214th Meeting of Electrochemical Society, Phoenix, AZ., USA, (May 18-23, 2008). <招待講演>
- [11] K. Shiraishi, "Characteristic Nature of High-k Dielectric Interfaces", IEEE EDS WIMNACT 2008 on NANOELECTRONICS, Sikkim, India, (Mar. 6-8, 2008). . <招待講演>
- [12] T. Nakayama, R. Ayuda, H. Nii, K. Shiraishi, "Physics of Schottky barrier at Metal/high-k Interfaces" (invited), 2008 MRS Spring Meeting, H5.5, Mar.24-28, 2008, San Francisco, USA. <招待講演>
- [13] T. Nakayama, "Schottky barrier and stability of metal/high-k interfaces; theoretical view", Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Sep.19-21, 2007, Tsukuba, Japan. <招待講演>
- [14] K. Shiraishi, Y. Akasaka, G. Nakamura, T. Nakayama, S. Miyazaki, H. Watanabe, A. Ohta, K. Ohmori, T. Chikyow, Y. Nara, K. Yamabe, and K. Yamada, "Theoretical Studies on Metal/High-k Gate Stacks", 211th Meeting of Electrochemical Society, Chicago, USA, (May 7-10, 2007). <招待講演>
- [15] K. Shiraishi, "How can first principles calculations give large contributions to industries?", ISSP International Workshop/Symposium on Foundation and Application of Density Functional Theory, Kashiwa, Japan, (Aug. 1-3, 2007). <招待講演>
- [16] K. Shiraishi, Y. Akasaka, G. Nakamura, M. Kadoshima, H. Watanabe, K. Ohmori, T. Chikyow, K. Yamabe, Y. Nara, Y. Ohji and K. Yamada, "Theoretical Studies on Fermi Level Pinning of Hf-Based High-k Gate Stacks Based on Thermodynamics", 212th Meeting of Electrochemical Society, Washington D. C., USA, (Oct. 7 -12, 2007).

<招待講演>

- [17] K. Shiraishi, "Interface Properties of Hf-Based High-k Gate Dielectrics -O Vacancies and Interface Reaction-" 14th International Workshop on the Physics of Semiconductor Devices, Mumbai, India (Dec.16-20, 2007) <招待講演>
- [18] A. Oshiyama, "Carbon Nanotube and its Hybrid Structures" 2nd Int. Symposium on Nanometer-Scale Quantum Physics (nanoPHYS07), (Tokyo, January 24-26, 2007). <招待講演>
- [19] K. Shiraishi, T. Nakayama, S. Okada, S. Miyazaki, H. Watanabe, Y. Akasaka, T. Chikyow, Y. Nara, and K. Yamada, "Recent Progress in Understanding the Mechanism of Shottoky Barrier Height Formation at Various Interfaces", International Symposium on Theories of Organic-Metal Interfaces 2007, Suita, Osaka, Japan, (January 15-17 2007). <招待講演>
- [20] K. Shiraishi, H. Takeuchi, Y. Akasaka, H. Watanabe, N. Umezawa, T. Chikyow, Y. Nara, T.-J. King Liu, and K. Yamada, "Theory of Fermi Level Pinning of High-k Dielectrics", 2006 International Conference on Simulation of Semiconductor Process and Devices, Monterey, CA, USA (September 6-8, 2006). <招待講演>
- [21] K. Shiraishi, H. Takeuchi, Y. Akasaka, T. Nakayama, S. Miyazaki, T. Nakaoka, A. Ohta, H. Watanabe, N. Umezawa, K. Ohmori, P. Ahmet, K. Toii, T. Chikyow, Y. Nara, T.-J. King Liu, H. Iwai, and K. Yamada, "Physics of interfaces between gate electrodes and high-k dielectrics", 8th International Conference on Solid-State and Integrated-Circuit Technology, Shanghai, China (October 23-26, 2006). <招待講演>
- [22] T. Nakayama, K. Shiraishi, S. Miyazaki, Y. Akasaka, K. Torii, P. Ahmet, K. Ohmori, N. Umezawa, H. Watanabe, T. Chikyow, Y. Nara, H. Iwai and K. Yamada, "Physics of Metal/High-k Interfaces", Fourth International Symposium on High Dielectric Constant Gate Stacks at the 210th Meeting of Electrochemical Society, Cancun, Mexico, (October 29 - November 03, 2006). <招待講演>
- [23] K. Shiraishi, T. Nakayama, Y. Akasaka, H. Takeuchi, S. Miyazaki, N. Umezawa, G. Nakamura, A. Ohta, T. Nakaoka, H. Watanabe, K. Yamabe, K. Ohmori, P. Ahmet, T. Chikyow, Y. Nara, H. Iwai, and K. Yamada, "What Happen at High-k Dielectric Interfaces?", 37th IEEE Semiconductor Interface Specialist Conference, San Diego, CA, USA, (December 7-9 2006). <招待講演>

演> .

- [24] A. Oshiyama, "Atomic and Electronic Structures of Carbon nanotubes on Si and Metal Surfaces" 9th Asian Workshop on First-Principles Electronic-Structure Calculations (Seoul, KOREA, November 6-8, 2006). <招待講演>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

白石 賢二 (SHIRAISHI KENJI)
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授
研究者番号：20334030

(2) 研究分担者

押山 淳 (OSHIYAMA ATSUSHI)
東京大学・工学系研究科・教授
研究者番号：80143361

村口 正和 (MURAGUCHI MASAKAZU)
東北大学・学際科学国際高等研究センター・教育研究補助者
研究者番号：90386623

岡田 晋 (OKADA SUSUMU)
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授
研究者番号：70302388

山内 淳 (YAMAUCHI JUN)
慶応義塾大学・理工学部・講師
研究者番号：90383984

中山 隆史 (NAKAYAMA TAKASHI)
千葉大学・理学部・教授
研究者番号：70189075

BOERO MAURO (BOERO MAURO)
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授
研究者番号：40361315
(H18～20)

野村 晋太郎 (NOMURA SHINTARO)
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授
研究者番号：90271527
(H19→H20 連携研究者)

野村晋太郎准教授が平成19年11月に新学術領域研究の計画班の代表者として採択されたため、研究分担者から連携研究者へと変更した。

(3) 連携研究者

遠藤 哲郎 (ENDO TETSUO)
東北大学・学際科学国際高等研究センター・
教授
研究者番号：00271990