

VII-2 計算物性物理グループ

教授	押山淳
助教授	白石賢二、Mauro Boero
講師	岡田晋
助手	Savas Berber
大学院生	9名

概要:

計算物性物理グループは本年度は大きくわけて4つの大きなテーマを中心に研究を推進した。第1のテーマはナノ物質・ナノ材料の機能・物性解明、及び、新奇ナノ物質のデザインを目指したナノサイエンスの研究、第2のテーマは半導体及び絶縁体の界面と欠陥の原子レベルの物性とデバイス特性の研究、第3のテーマはバイオ物質等のソフトマテリアルの機能・物性の原子・電子レベルでの研究、第4のテーマは新しい計算手法の開発である。

本報告書は計算物性物理研究室で行っているテーマを大きく上記4つのテーマに分類し、各々のテーマについての16年度の成果を詳細に報告する。

[1] ナノ物質・ナノ材料の機能・物性解明、及び新奇ナノ物質のデザイン

(1) フラーレンシャトルコックの電子構造と新奇磁性材料の可能性 (岡田、有田 (東大)、松尾 (東大)、中村 (東大)、青木 (東大)) 論文[1]

フルーレンナノシャトルコックは図1に示すように、5個のフェニル基、メチル基等によって、 C_{60} の一つの5員環を囲む5個の炭素原子が化学修飾された新たなフルーレン誘導体であり、2002年に有機化学的手法により合成が報告された。この分子が、種々の科学修飾されたフルーレン物質と比較して興味もたれている理由は、自身を構成単位として、その分子配向をそろえ一次元固体相を形成する点にある。すなわち、化学修飾により変調を受けた、異方性を持つ新たな π 電子ネットワーク固体相であり、通常のフルーレン固体とは全く異なる電子物性を示す事が予想される。我々は、この分子からなる1次元結晶に対して、その安定構造と電子構造を明らかにした。その結果、最安定な分子間距離は10.6Åと通常の C_{60} 固体と比べて若干大きくなる事が明らかになった。この分子間距離の増大は、修飾に関与する官能基の種類に依存し、その立体障壁によるものである。次に電子構造は通常のフルーレン固体の π バンドの分散が0.5eV程度であるのに対して、シャトルコックのそれは0.1eV以下と著しく狭いバンド幅を持つ分子性固体である事が明らかになった。この小さいバンド分散は、官能基の存在により、 C_{60} の π 電子ネットワークが分断さ

れ、非常に局在した電子状態を持つことに起因するものである。すなわち、修飾分子は C_{60} の π 電子ネットワークを分断するナノスケール欠の役割を担っていると言える。

平坦なバンドが価電子帯、伝導帯に存在する事から、これらのバンドにキャリアを注入すると、磁気的な秩序を示す可能性がある。そこで、ここでは、 C_{60} に 5 個のメチル基を吸着させたシャトルコックに対して、スピンの自由度を考慮に入れた DFT 計算を行った。その結果この系の基底状態が反強磁性的な磁気秩序を示す事を明らかにした。すなわち、シャトルコック固体は炭素原子から構築される新奇な磁性材料となる可能性があることを理論的に予言した。

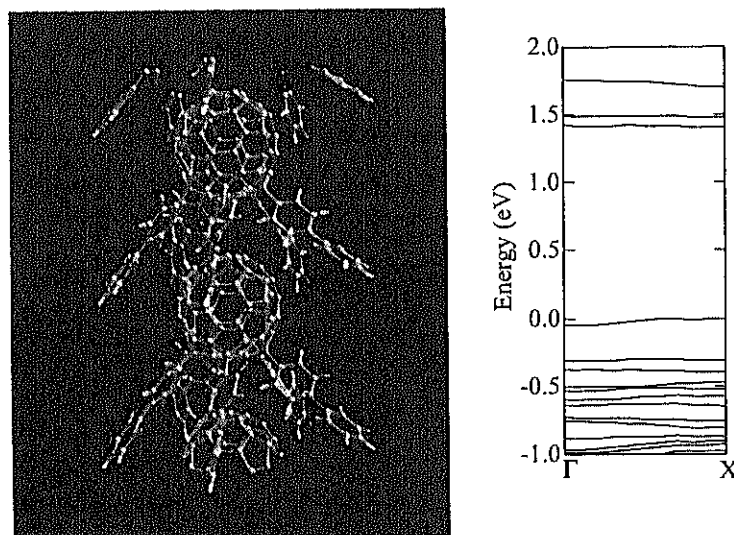


図 1 : フラーレンシャトルコックの原子構造と電子状態

(2) 炭素ピーポッドのエネルギー論と電子構造 (岡田、押山、大谷 (東大)) 講演[1, 3]

1998 年に発見された炭素ピーポッド(さやえんどう)は、フラーレン分子がチューブ内空隙に内包された新しい階層構造を持つ炭素固体相として注目を集めている(図 2)。内包されるフラーレン分子種は球状の C_{60} のみならず、 C_{70} といった異方性のあるフラーレンまでと多様性に富んでいる。

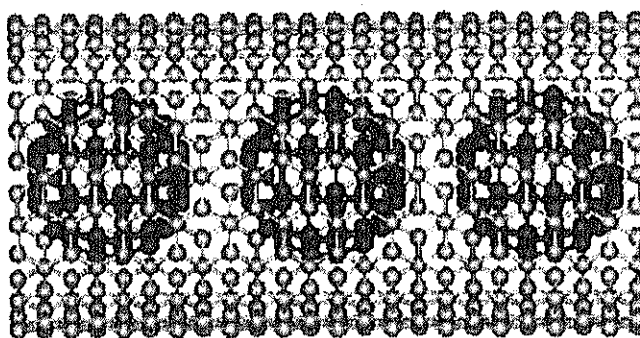


図 2 : 炭素ピーポッドの構造。炭素ナノチューブの中にフラーレンが内包されていることがわかる。

しかしながら、種々のフラーレンのチューブ内空隙への内包過程のエネルギー論、また、巨大フラーレンからなるピーポッドの電子構造は明らかになっていない。ここでは C_{60} ピーポッドに対して、その電子構造とエネルギー論のチューブ- C_{60} 間空隙依存性について調べた。その結果、ピーポッドの電子構造ならびにエネルギー安定性は、空隙の大きさに依存する事が明らかになった。特に、半導体ピーポッドにおいてはそのバンドギャップが、空隙の僅かな変化によって、大きく変調され、最大で0.5eV程度のギャップ幅の違いが生じる。

次に、 C_{70} ピーポッドに対して、その電子構造とエネルギー論の探索を行った。この場合、フラーレン分子が異方性を持つため、分子のチューブ内配向が、ピーポッドの電子状態とエネルギー安定性を決定する事が明らかになった。最後に、 C_{78} 分子を内包した半導体チューブ、 C_{78} ピーポッドに対する電子状態計算から、この系の構成単位がいずれも半導体であるにもかかわらず、ピーポッドは半金属的電子構造を示す事を予言した。これらの結果は、フラーレンをチューブ内に内包させる事によりチューブの電子構造制御の可能性を示した結果として注目され、2つの招待講演を行った。

(3) 曲率の相違が誘起する2層ナノチューブの特異な電子状態 (岡田、押山) 講演[2, 3]

炭素ナノチューブはその中にフラーレンやより内径の小さいナノチューブを包含することがあることが知られているが、本研究では2層ナノチューブ(図3)の特異な物性を量子論に基づいて予言した。

単層炭素ナノチューブのバンド構造はその巻き方(カイラリティ)によって、系が半導体になるか金属になるかが決定されてしまうことが知られている。したがって、半導体炭

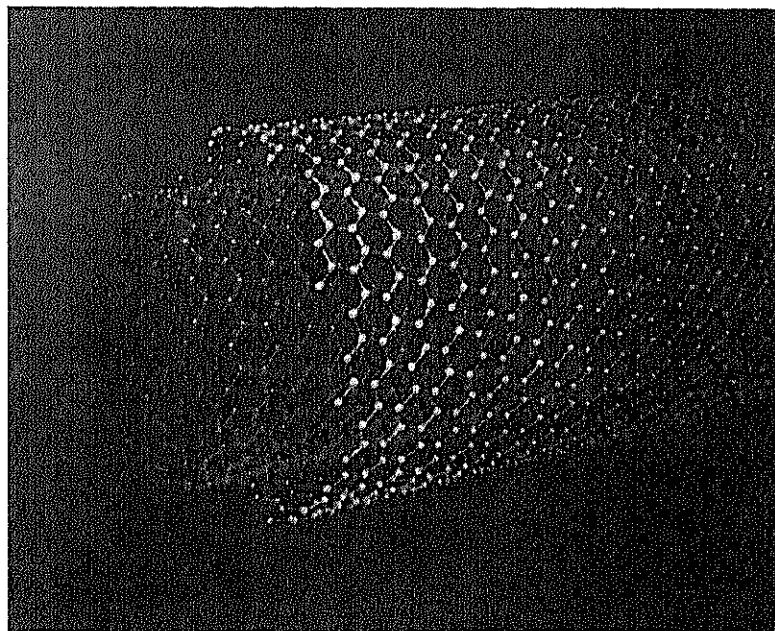


図3：2層炭素ナノチューブの構造

素ナノチューブの中により内径の小さい半導体ナノチューブが内包されている 2 層炭素ナノチューブは当然その物性も半導体的になると予想できる。ところが本研究による詳細な量子力学的な計算の結果、内外の炭素ナノチューブの曲率の差から生じる電子状態の変化によって半導体ナノチューブのみからなる 2 層ナノチューブが金属的になりうるという驚くべき帰結が得られた。この結果は以下のような物理的な理由によって説明することができる。曲率の大きい内側の細いナノチューブにおいて顕著になる π - σ 混成は、結果として内側のナノチューブの π バンドの s 軌道成分を増加させるため、バンドを低エネルギー側にシフトさせる。その結果、外側のナノチューブの π バンドから内側のナノチューブの π バンドへ電荷移動を伴う軌道混成が生じる。この結果、内側のナノチューブには電子が存在し、外側のナノチューブにはホールが存在するという、ある種半金属的なバンド構造が出現する。これが 2 つの半導体ナノチューブから構成される 2 層ナノチューブが金属的になる場合もある理由である。これらの結果は世界から注目され 2 つの招待講演を行った。

(4) カーボンナノチューブ中の欠陥の挙動の原子レベルでの解明(S. Berber、押山)、講演[7]

カーボンナノチューブ中の欠陥の振る舞いは、実用上非常に重要であるにもかかわらず、その原子レベルでの挙動は殆ど明らかにされていない。我々は、密度汎関数理論に基づく全エネルギー計算により、カーボンナノチューブ中の炭素 vacancy の挙動について考察した。第一原理計算による構造最適化の結果、mono-vacancy は多数の meta-stable 状態を取りうること、また各 meta-stable 状態間の遷移は比較的低いエネルギーバリアで起こりうることを示した。また di-vacancy には幾何学的なボンドの向きによって 2 種類に分類することができること、2 種類の di-vacancy 構造の間の構造遷移にも必要なエネルギーバリアは非常に小さいことを明らかにした。また、これらの炭素 vacancy はカーボンナノチューブのサイズの変化によって興味深い振る舞いをすることも示した。またスピン自由度を考慮した第一原理計算によると、mono-vacancy は 1 個あたりに 1.2 個のスピンが誘起されることも理論的に予言し、カーボンナノチューブ中の欠陥の有効利用の可能性を示した。

(5) フラーレンの融合過程の原子レベルでの解明(S. Berber、D. Tomanek(ミシガン州立大))、論文[2・5]

C_{60} をはじめとするフラーレンはある条件で 2 つのフラーレンが融合してより大きなフラーレンになる反応を起こすことが知られている。本研究では、原子レベルの全エネルギー計算によりフラーレンの融合過程をミクロスコピックに解明した。図 4 (a),(b)に C_{60} が C_{120} に融合する原子レベルの過程を詳細に示す。この図からわかるように 2 つの C_{60} の間に 2 本のボンド形成が起こることをきっかけに、 C_{60} が C_{120} へと変化してゆくことがわかる。この過程で、2 つの C_{60} の間にまず 2 本のボンドが形成され、このボンド形成をきっかけに、2 つの C_{60} 間のボンド数が増加してゆき、2 つの C_{60} が融合してラグビーボール型の C_{120} が形成されることがわかる。

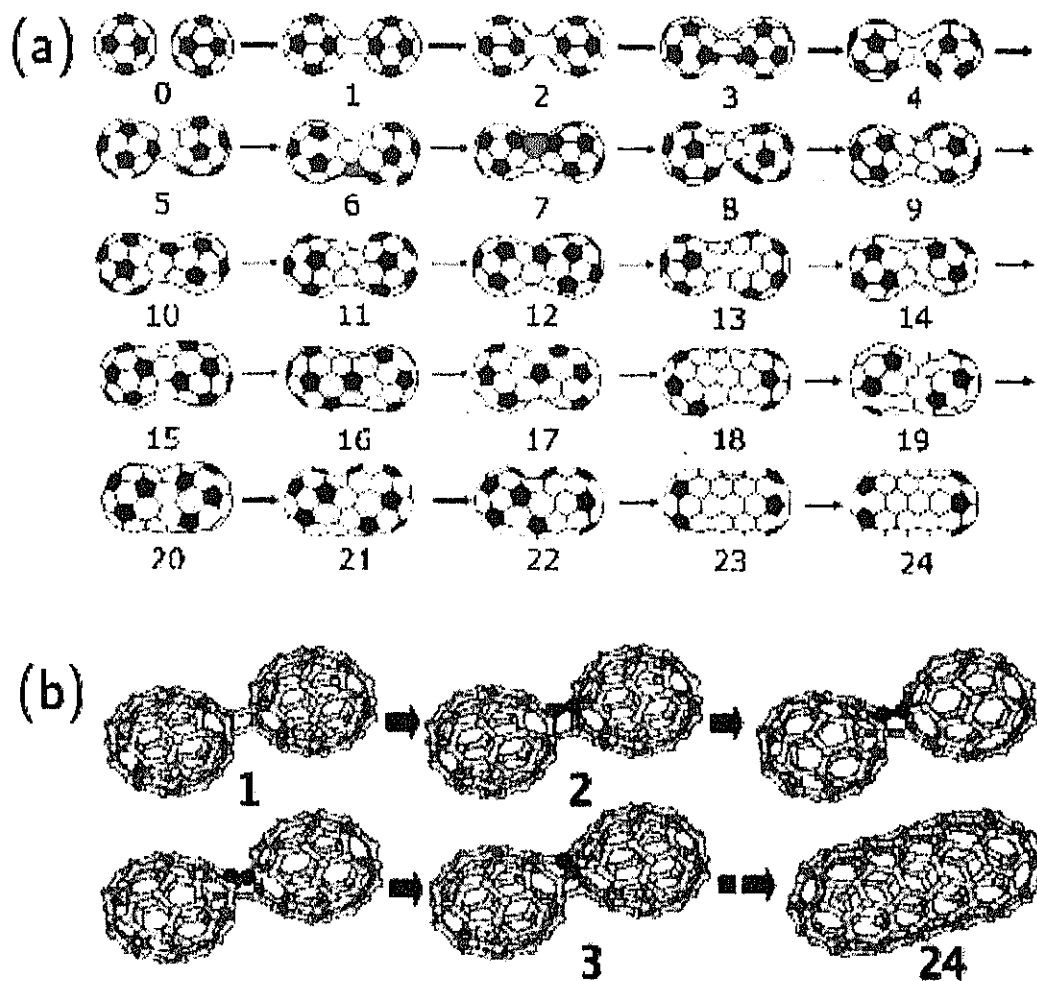


図4：フラーレンの融合過程。(a)幾何学的制約から予測した原子レベルのC₆₀フラーレンの融合過程。(b)原子レベルの計算によって求めたC₆₀フラーレンの融合過程。

(6) 金属とフラーレンの相互作用の原子レベルでの解明 (Boero)、論文[8]

金属とフラーレン相互作用は実験的に精力的に調べられているが、原子レベルでの理解は不十分である。本研究では、静的な電子状態と有限温度でのダイナミクスを密度汎関数に基づく第一原理計算、及び第一原理分子動力学によって金属とフラーレン相互作用を考察した。本研究結果はPhysical Review B誌に掲載された。

(7) ナノ伝導体のコンダクタンスの形状依存性とその物理的起源 (堺入) 修士論文[1]

ナノ伝導体・ナノ構造を通じた伝導の問題は理論、実験両面から注目を集めている。特にSiテクノロジーにおける微細加工の限界が明確になってきた今日では、ポストシリコンとして、Siデバイスでは不可能な原子・分子レベルの微細化が可能な分子デバイスの研究

開発が精力的に行われ、多くの機能性高分子の合成が行われている。

本研究では、1次元の電極が接続したナノ伝導体の透過率の振る舞いについて考察し、分子デバイスに示唆を与えることを目指した。その結果、ナノ伝導体の透過率は、ナノ伝導体の形状や電極の接続する位置の相違によって、全く異なった振る舞いを示すことを明らかにした。本研究で特に重点的に考察したのは、全反射が起こる物理的起源である。本研究によって、1次元の電極が接続したナノ伝導体において全反射が起きる条件は以下の2種類に分類できることを明らかにした。

(1) 電極の接続していない孤立ナノ伝導体のエネルギー縮退を起源とする全反射。

(2) 波動関数の干渉効果による全反射。

の2種類である。

孤立ナノ伝導体の縮退準位で全反射が起きる理由は以下の通りである。孤立ナノ伝導体の縮退準位の波動関数の線形結合により新たな波動関数を構成することによって右側電極部分の波動関数の値を0にするという操作を行うだけで、電極が接続した場合の全反射(透過率0)に相当する波動関数を求めたことになるからである。これはナノ伝導体の左隣のサイトの波動関数の値が0となる特徴をもつためである。ここで注意しなくてはならないのは、右側電極の波動関数の値を0になるように波動関数を構成したときに、同時に左側の電極の波動関数も0になってしまう場合である。この場合は、電極が接続した場合の解にはなっておらず、たとえ孤立ナノ伝導体においてエネルギー縮退があっても全反射になることはない。このような例は対称性のよい位置に電極が接続している場合に起こりやすい。このように、「孤立ナノ伝導体の縮退エネルギーにおいては、全反射が起きることが多いが、電極の接続位置によっては全反射にならない場合もある」という複雑な透過率の振る舞いと、その物理的起源の詳細を解明することに成功した。

一方、波動関数の干渉効果による全反射は、ナノ伝導体のサイトを通過する、何通りかの経路を通る波動関数の干渉によって説明することができる。全反射する場合は、右側電極の波動関数の値が0になるように干渉が起きるときである。

これらの結果は堺入の修士論文として纏められた。

[2] 半導体及び絶縁体の界面と欠陥の原子レベルの物性とデバイス特性の研究

(1) シリコン酸化膜中およびシリコン/シリコン酸化膜界面におけるB拡散にSi/SiO₂界面が与える影響の研究(白石, 大谷, 押山, 植松(NTT), 影島(NTT), 深津(慶大), 伊藤(慶大)), 論文[9-12], 講演[10-15]

シリコン/シリコン酸化膜界面における分解反応に従ってSi拡散種がSi/SiO₂界面から放出しているというモデルが本研究グループのメンバー(白石)らによって提案され、本モデルに基づくと30年来のシリコン熱酸化現象の謎であった初期増速酸化の現象を説明できることが報告されていた。この提案の意味するところは、Si/SiO₂界面はマクロスコピッ

クには固定された界面であってもミクロスコピックにみると原子レベルでの素過程が頻繁に起こっていることである。このようなSi/SiO₂界面付近の素過程の存在はSiO₂自体のある種の基礎物性が界面付近とバルクとでは大きく異なることを意味している。

本研究ではSiO₂中のBの拡散に与えるSi/SiO₂界面の影響について第一原理計算、マクロスコピックシミュレーション、さらにはSIMS実験を組み合わせる系統的な研究を試みた。まず、第一原理計算の結果、B原子は界面付近に酸素原子が存在するとSi基板からSiO₂側に選択的に取り込まれること、選択的に取り込まれた後、界面から放出されてきたSiOとカップルすることができれば、BO複合体として、SiO₂のマトリックス中を比較的低いバリアで拡散できることを示した。

この第一原理計算結果と符合する結果がSIMSの実験から得られた。SIMS分析によると界面からの距離が近いほどBの拡散係数は大きくなることわがわ。 (図5)。

そのメカニズムとして、Si/SiO₂界面で生成したSiOがSiO₂中を拡散しBの拡散を促進するためである。以上の過程を考慮にいた、連立拡散拡散方程式を構築することにより、定量的にBの拡散の促進を再現することに成功した。

本研究で得られた結果は示唆的である。Si/SiO₂界面は完全に凍結されているのではなく、原子レベルの素過程が界面付近で起きているのである。本結果は工業的な見地からも重要である。今後のLSIのさらなる微細化を行うとSiO₂絶縁膜厚が原子レベルのサイズに到達するため、本研究で得られた界面での原子レベルの素過程が直接デバイス特性にまで影響を及ぼす可能性がでてくるからである。本研究結果は、第25回半導体物理学国際会議での招待講演等で発表された。

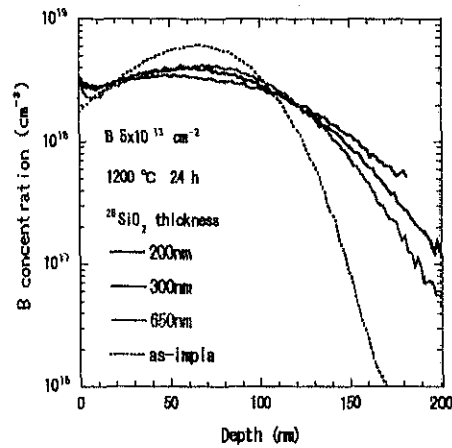


図5：実験とsimulationによって得られたBの深さ方向プロファイルと1250℃で24時間アニールした後のsimulationによって得られた²⁸SiOのプロファイル。

(2) 0空孔のない状態でのSiO₂中でのSi結晶析出の第一原理分子動力学による解析 (Boero, 押山, Silvestrelli) 論文[13, 14]、講演[18]

レーザー光照射下でのSiO₂の原子構造変化の機構解明のため、自由エネルギー第一原理分子動力学法を開発し、レーザー照射によるSi結晶析出機構、スピン中心生成機構を検討した。その結果、レーザーによる電子励起による電子温度の上昇はSiO₂中の原子の振る舞いを大きく変えることになり、その結果として、Si-Siボンドの形成、Siダンダリングボンドの形成が誘起され、実験で報告されるレーザー照射効果を定性的に説明することに成功した。

(3) 高誘電率絶縁膜 HfO_2 中の酸素空孔と MOSFET ゲート電子リーク電流との関係 (白石, Boero, 鳥居(Selete)、北島(Selete)、有門(Selete)、宮崎(広島大)、知京 (物材機構)、山田 (早大))
論文[15], 講演[19] 新聞発表[1]

イオン結晶である HfO_2 はその特徴から共有結合性の強い SiO_2 に比べ、酸素空孔の量が極めて多いことが知られており、酸素空孔の検討はトランジスタ特性を解明する上でも欠かすことのできないものである。図 6(a)に第一原理計算によって得られた酸素空孔の波動関数を示す。この図からわかるように、酸素空孔準位の波動関数は $\text{Hf}5d$ 軌道から構成されていることがわかる。また酸素空孔レベルは中性の荷電状態のとき (酸素空孔準位を電子が 2 個占有しているとき) には、 HfO_2 の伝導帯からおよそ 1~1.6eV 程度低エネルギー側のギャップ中に出現するのに対し、+2 の荷電状態のとき (酸素空孔準位が空のとき) には、 HfO_2 の伝導帯付近あるいは HfO_2 の伝導帯中に位置する。このように電子の注入により酸素空孔のエネルギー準位が低エネルギー側にシフトするのは (いわゆる Negative-U 的振る舞いを起こすのは)、電子注入が引き起こす大きな格子緩和によるクーロンエネルギーの利得が電子間反発力である Charging Energy を上回るためである。図 6(b),(c)に中性と+2 の荷電状態における酸素空孔付近の格子緩和の様子を表す。電子注入により、正イオンである Hf イオンが酸素空孔位置に約 0.2Å 接近し、負イオンである O イオンが酸素空孔位置から約 0.2Å 遠ざかり、クーロン引力ポテンシャルが増大する。結果として Negative-U が生じるわけである。

以上の結果は、酸素空孔は電子を注入することによってギャップ中、それも Si の伝導帯付近にトラップ準位を作ることの意味している。これは電子注入によって HfO_2 中のトラップ準位密度が増大し、 HfO_2 の電子リーク電流が増加することを意味する。実際、このように電子注入によって HfO_2 絶縁膜の Stress Induced Leak Current (SILC)が増加し、絶縁破壊に至ることは実験的に知られている。我々の計算により、酸素空孔が示す Negative-U 的振る舞いが HfO_2 絶縁膜の絶縁破壊を支配していることを明らかにし、絶縁破壊に機構の解明に成功した。本結果は Si テクノロジーにおいて 2つの最も重要な会議の 1つである International Electron Device Meeting (San Francisco, USA, 2004年12月)において発表し、日刊工業新聞の記事(平成16年12月15日号付)にも取り上げられた。

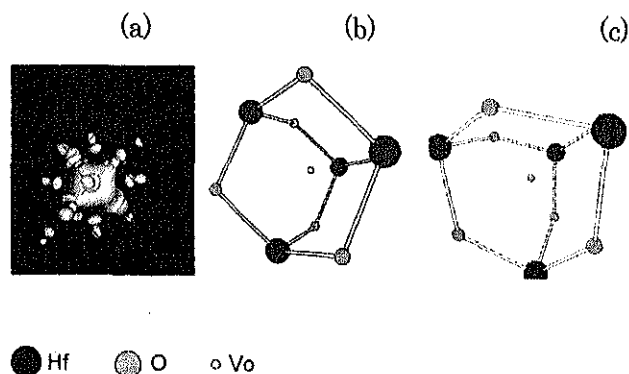


図 6: 酸素空孔の波動関数とその周囲の原子変位。(a) 中性の酸素空孔の波動関数。(b) 中性の酸素空孔周囲の原子変位、(c)+2 荷電状態の酸素空孔周囲の原子変位。中性のときに比べ、+2 の荷電状態では Hf イオンが大きく遠ざかり、酸素イオンが近づいていることがわかる。

(4) 高誘電率絶縁膜 HfO_2 中でN不純物がMOSFETゲートリーク電流に与える効果 (梅澤、白石、山部、鳥居(Selete)、北島(Selete)、有門(Selete)、渡部 (阪大)、大野 (物材機構)、知京 (物材機構)、山田 (早大)) 論文[16]、講演[20-23]

最近の Hf 系絶縁膜はN添加を行うことが標準プロセスとなっている。そこで、我々はN不純物が HfO_2 絶縁膜の物性に与える影響を検討した[3]。我々は酸素空孔とN原子との相互作用に焦点を絞って検討を行った。まず、N原子が取り込まれる位置であるが、N原子は選択的に酸素空孔の近傍を占有することを明らかにした。この結果は、次のように考えることができる。酸素空孔レベルを元来占有していた電子が酸素よりも1個余分に電子を収容することのできる窒素原子に移動することがN添加系では生じるが、酸素空孔とNの距離が遠いとこの電子移動を起こすためにクーロンエネルギー損が増加するためであると考えられる。

次にN添加によって酸素空孔レベルがどのように影響を受けるかを考察した。N添加がないときには中性の酸素空孔レベルはギャップ中に存在していたのに対し、N添加を行った系では酸素空孔レベルは HfO_2 の伝導帯の中に入ってしまい、少なくとも電子リークには効きにくくなるのがわかる。窒素添加によって酸素空孔レベルの大きな上昇が起こる理由は、中性の酸素空孔中の電子が近傍のNに移動することによって酸素空孔が局所的に+2の荷電状態になったからである。つまり前節で紹介した大きな格子緩和を起源とする Negative-U 的な性質がN添加によって引き起こされ、酸素空孔レベルの上昇が起こったわけである。現実にはN添加によって電子のリーク電流が3~4桁減少することが報告されており、我々の計算結果はこうした実験結果を矛盾なく説明する。窒素添加の効果を表す模式図を図7(a),(b)に与える。

ここで、ひとつ重要なコメントを付け加えたい。このように窒素添加によって酸素空孔レベルが不活性化することの起源はイオン結晶独特のクーロン相互作用によるものである。つまりこの計算によって得られた結果は非常に普遍的なものであり、結晶、アモルファスを問わずに必ず生じるものである。すなわち、我々の計算によって得られた概念は、実際にLSI開発に利用されるアモルファス或いは多結晶の絶縁膜にも適用でき、その波及効果は極めて大きい。

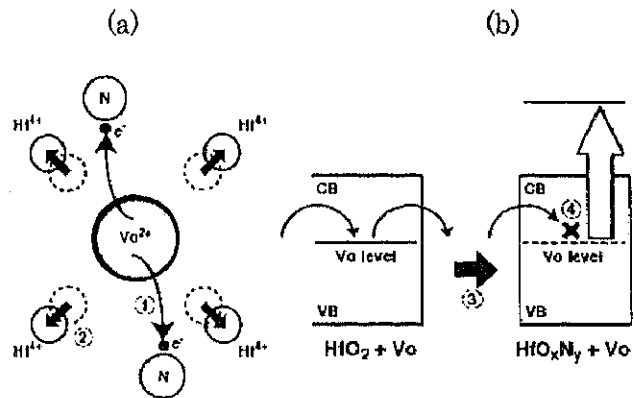


図7: 窒素添加の効果の模式図。(a) 窒素添加による V_O 周囲の格子変位。①窒素添加による V_O から窒素への電子移動。② Hf^{4+} - Hf^{4+} 間のクーロン斥力による Hf 原子の外側への格子変位。(b) 窒素添加によるリーク電流の低減機構。③ Hf^{4+} イオンからのクーロン引力減少による大きな V_O 準位の上昇。④ V_O 準位のギャップ中からの消失による V_O を介したリーク径路の遮断。

(5) 高誘電率絶縁膜 HfO_2 中の酸素空孔とフェルミレベルピンニング現象との関係の解明 (白石, 鳥居 (Selete)、赤坂(Selete)、北島(Selete)、有門(Selete)、今野(日立)、中島 (物材機構)、知京 (物材機構)、山田 (早大)) 論文[17-19]、講演[24-31]

HfO_2 系高誘電率絶縁膜では、p+poly-Si ゲートを用いた MISFET の閾値電圧(V_{th})が深くなる方向に大きくシフトすることが知られている。この現象はフェルミレベルピンニングと呼ばれ、 HfO_2 系絶縁膜を CMOS に適用するために是非とも解決しなければならない最大の課題の一つである。現実に HfO_2 においては、n+poly-Si ゲートと p+poly-Si ゲートのフェルミレベル位置の差はわずか 0.2eV であり、CMOS の構成が困難になっている。

我々は HfO_2 中の酸素空孔の挙動に注目し、その起源の解明に成功した。我々が注目したのは、 HfO_2 と poly-Si-gate 電極が接触したときに生じる界面反応である。 HfO_2 から酸素原子を引き抜き、バルク Si を部分酸化する反応を考えてみる。その模式図を図 8(a)-(d) に与える。単純なエネルギー論では、バルクの HfO_2 から酸素原子を引き抜き、バルク Si を部分酸化する反応を考えると、Hf の方が Si より強く酸素と結合するという事実から吸熱反応になる。このエネルギー損は、第一原理計算等による見積もりからおおよそ 1.2eV 程度になる。ところが、このエネルギー損はバルクの HfO_2 での酸素空孔形成を仮定しているの、酸素空孔形成によって生じた 2 個の電子は、Si の伝導帯下端よりも 0.4eV 程高いところに位置する酸素空孔のエネルギー準位を占有することを前提としている (図 8(b))。ところが、 HfO_2 が poly-Si ゲート電極と接触していると、 HfO_2 の酸素空孔のエネルギー準位を占有している 2 個の電子はフェルミレベルがより低いところに位置する Si 側に流入することになる (図 8(c))。その結果、電子移動によるエネルギー利得が生じるため、元来のエネルギー損 1.2eV は減少することになる。結果として n+poly-Si ゲートの場合にはおおよそ 0.4eV ($=1.2-2 \times 0.4$) のエネルギー損になるのに対し、p+poly-Si ゲートの場合にはおおよそ 1.8eV ($=1.2-2 \times (0.4+1.1)$) のエネルギー利得が生じることになる。つまり、 HfO_2 から酸素原子を引き抜き、バルク Si を部分酸化する反応は n+poly-Si ゲートの場合には吸熱反応で起こりにくいのに対し、p+poly-Si ゲートの場合には発熱反応で自発的に起こるわけである。そ

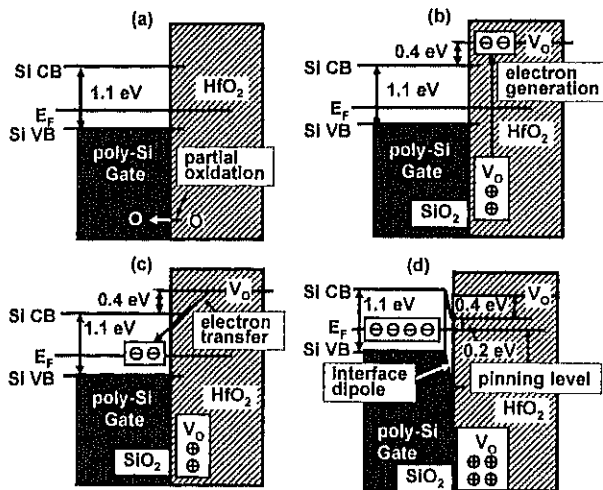


図 8: poly-Si ゲートの部分酸化を伴う HfO_2 中の V_o 形成と続いて起こるゲート電極への電子移動の模式図。(a) HfO_2 から酸素原子を引き抜くことによる poly-Si 電極の部分酸化。(b) HfO_2 領域での 2 個の電子の生成。(c) 続いて起こるゲート電極への電子の移動。(d) 界面の分極形成とそれに伴うゲート電極のフェルミレベルの上昇。

の結果、界面を通して HfO_2 側から電子が Si 電極側に流入することによる界面ダイポールが形成され、p+poly-Si ゲート電極のフェルミレベルが上昇することになる(図 8(d))。p+poly-Si ゲート電極のフェルミレベルの上昇は、 HfO_2 から poly-Si ゲートへの電子移動によるエネルギー利得を減少させることになる。最終的には、界面反応はエネルギー利得がゼロになる位置に poly-Si ゲート電極のフェルミレベルが上昇したところで停止することになる。結果として得られる p+poly-Si のフェルミレベルの位置は、Si の伝導帯の下方約 0.2eV ということになる。驚くべきことに、酸素空孔モデルに基づいて算出した値(0.2eV)は実験を完全に再現する。

本結果が示すことは、poly-Si ゲートで観測されるフェルミレベルピニング現象はイオン結晶である HfO_2 をゲート絶縁膜として利用する以上避けられない現象である。すなわち、poly-Si ゲートと HfO_2 という組み合わせは次世代 LSI には使用してはならないということの意味している。本研究結果は、「高誘電率絶縁膜を用いて CMOS を作成するには金属ゲートの開発が急務である。」という重要なメッセージを半導体産業に与え、LSI 技術開発の流れを大きく変えることにつながった。本結果は Si テクノロジーにおける 2 つの重要な国際会議の 1 つである 2004 Symposium on VLSI Technology (Honolulu, USA, 2004 年 6 月)で発表するとともに、半導体デバイス雑誌として著名な「日経マイクロデバイス」の 8 月号の「今月のキーワード」として取り上げられた。さらに当該雑誌の 10 月号に本研究に関する記事の執筆を依頼され、執筆を行った。半導体デバイスの雑誌である、「日経マイクロデバイス」に計算科学の研究が取り上げられること自体希有なことであり、この事実も本研究が半導体産業に対していかにインパクトが大きかったかを物語っている。

(6) Si/Ge 半導体ヘテロ接合での欠陥生成 (高井、押山、白石) 講演[33, 34]、修士論文[2]

Si 上の Ge 薄膜、あるいは Si-Ge 膜状の Si 薄膜は、電子デバイスとしての応用上の重要性から盛んに研究されている。しかし、最も基本的な性質である、界面近傍での原子配置、欠陥生成機構については殆ど調べられていない。高井は密度汎関数法計算により、Si (001) 上の pseudo-morphic な Ge 薄膜について、Ge 原子空孔の生成エネルギーと周囲の原子の緩和を詳細に調べた。その結果、①Si 原子層と接する Ga サイトでの原子空孔は生成エネルギーが大きいこと、②これは Si のダングリングボンドのエネルギーが Ge のそれに比して高いためであること、③Ge 層にかかっている圧縮応力のために、空孔周囲の原子は大きなペアリング緩和を起し、そのペアリングの大きさは、バルクの場合に比べて 17% 増であること、④大きなペアリング緩和のために、ボンドの再結合が起こり、ギャップ中の深い準位が極めて浅くなること、⑤(110) 方向に伸びた三原子空孔はエネルギー的に安定となり、これが線欠陥のシードとなる可能性があること、などを見出した。この結果は、高井の修士論文として纏められ、また第 4 回シリコンエピタキシーとヘテロ構造国際会議、および第 23 回半導体中欠陥国際会議で発表される。

(7) GaN 半導体中の欠陥周囲でのスピン分極 (宮内、押山) 講演[35]、修士論文[4]

スピン偏極は電子状態の局在性と遍歴性のバロメータである。半導体中に原子空孔が生成されると、周囲にダングリングボンドが生じ、そのダングリングボンドの局在性からスピン偏極の可能性が出てくる。しかしこれまでの半導体科学の知識によると、そのダングリングボンドは周囲の軌道と少なからず混成し、波動関数はその結果かなりの広がりを示す。実際今まで半導体中原子空孔でのスピン偏極は報告されていない。宮内は、近年光デバイス応用で注目を集めている GaN に対してスピン偏極の可能性を、密度汎関数法計算により探索し、Ga 原子空孔ではスピンが偏極した状態が基底状態であることを発見した。解析の結果、N 原子が Ga 原子に比べて小さいため、Ga 原子空孔によって生じた N のダングリングボンドが、有効な格子緩和によるボンド再結合を果たせず、その結果、交換相関相互作用によるスピン偏極が出現していることがわかった。この結果は、宮内の修士論文として纏められ、また第 2 3 回半導体中欠陥国際会議で発表される。

(8) 金属/高誘電率絶縁膜界面の電子状態の第一原理計算による考察 (中岡、白石、赤坂 (Selete)、奈良 (Selete)、知京 (物材機構)、山田 (早大)) 講演[36]、修士論文[3]

次世代 LSI には High-k ゲート絶縁膜とメタルゲートのセットが不可欠であるため、High-k 膜用のメタルゲート材料の研究開発が精力的に行われている。ところが、メタル/High-k 絶縁膜界面の原子レベルでの研究はほとんど行われていないのが現状である。本研究では、メタル/HfO₂ 界面に出現する Metal Induced Gap State (MIGS) を第一原理計算で検討した。計算は第一原理擬ポテンシャル法を用い、金属はジェリウムモデルで近似した。図 9 上図に HfO₂ の価電子帯上端から 0.8 eV 上方に出現

した MIGS 波動関数を示す。MIGS 波動関数の振幅の大きな色の濃い領域は界面第一層の酸素原子の周りに局在し、HfO₂ 側にほとんど染み込んでいない。MIGS 波動関数の小さな染み込みは、HfO₂ の大きな Bandgap を反映していると考えられる。また、価電子帯上端から 0.8 eV 程度の範囲に存在する MIGS はほぼ界面の酸素原子だけに振幅を持つのにに対し、それよりも高エネルギー側では界面の Hf 原子にも大きな振幅を持つ MIGS がみられる

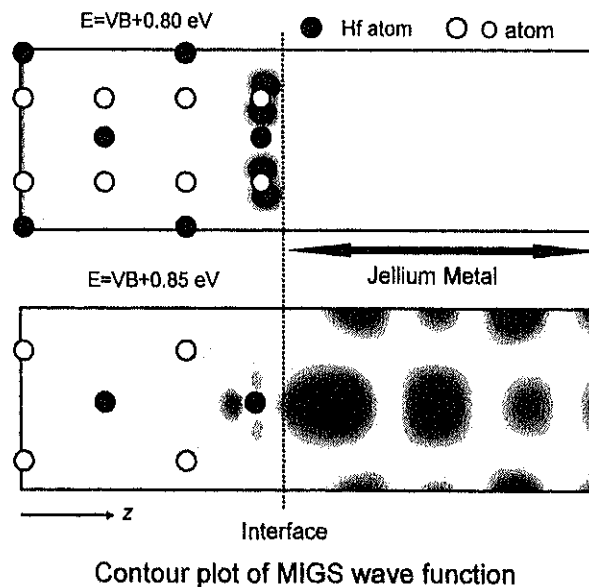


図 9 : 典型的な金属/HfO₂ 界面に出現する metal-induced-gap-state の等高線図。

ようになる。図9下図は、価電子帯上端から0.85 eV上方に出現したMIGS波動関数を示したものである。Midgapよりもかなり低エネルギー側にもかかわらず、界面のHf原子に振幅を持っていることが分かる。この例のように、界面のHf原子に振幅を持つMIGSには、Hf $5d(x^2-x^2)$ と $5d(3z^2-r^2)$ の混成軌道が支配的にみられる。この理由は、これら2つのd軌道がz方向(界面垂直方向)に伸びているため、ジルコニウム金属の波動関数と混成しやすいためである。メタル/HfO₂界面で特徴的なことは、Hf⁴⁺のイオン半径がO²⁻のイオン半径よりもかなり小さいにも関わらず、界面のHf原子に振幅を持つMIGSがMidgap位置よりもかなり低エネルギー側から観測されることである。

これらの結果は中岡の修士論文として纏められるとともに2005年春の応用物理学会で発表した。

[3] ソフトマテリアルの機能・物性の原子・電子レベルでの解明

(1) ϵ -caprolactam 生成の反応経路の第一原理分子動力学による検討 (Boero, 池庄司, Liew, 寺倉, Parrinello) 論文[20]

ϵ -caprolactam はファイバー等への応用から工業的にも非常に重要であるが、その生成反応がどのような要因によって支配されているかはまだ明らかにされていなかった。本研究では、 ϵ -caprolactam 生成の反応経路を水の温度と圧力を変化させて、第一原理分子動力学で検討し、本反応に適した反応条件が決定されるミクロスコピックな機構の解明に成功した。本研究結果は Journal of American Chemical Society 誌に掲載された。

(2) DNA 電気伝導メカニズムの第一原理計算による検討 (Boero, 木野(物材機構)、館野(東工大)、Torres, 大野(物材機構)、寺倉(北大)、福山(東北大)) 論文[21]

DNAの電気伝導に関する実験結果は千差万別である。ある実験ではDNAには伝導性が見られるのに対し、別の実験では伝導性が全く出現しない。我々はこのように実験によって全く相反する結果が得られるDNAの電気伝導メカニズムに対して、第一原理計算で検討を行った。その結果、カウンターイオンであるNaイオンの挙動がDNAの伝導性に大きな役割を果たしていることがわかった。実験中に乾燥を行うと、カウンターイオンであるNaとリン酸基の間に働くクーロン力がシールドされなくなり、その結果、DNA中にホール注入が行われ、伝導性が出現することを明らかにした。

(3) チトクローム酸化酵素の電子構造とプロトンポンプ機能の第一原理計算による検討 (神谷, 白石, 押山, ボエロ) 論文[22]、講演[37, 38]

これまで一般にタンパク質内水素イオン移動は、水素結合を介した水素イオンのホッピングであると理解されており、タンパク質内水素結合ネットワークの同定が水素イオン移動経路の推定に重要な役割を果たしてきた。しかしながら、水素イオン輸送タンパク質の

一つであるチトクロム酸化酵素 (Cc0) においては、このような水素結合ネットワークに加え、新規ネットワーク、すなわちペプチド結合 (共有結合) を含むネットワークが存在しており、このネットワークを介した水素イオン移動の可能性が示唆されている。一般に水素を含む共有結合の結合エネルギーは水素結合のそれに比べ1桁ほど大きいことが知られている。従って、ペプチド結合を介した水素イオン移動には電子レベルの酵素触媒機構が必要不可欠であると考えられる。そこで本研究では、密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算の手法を用いて、タンパク質内部における共有結合を介した水素イオン移動の可能性を検討した。

タンパク質は主鎖 (骨格部) と側鎖から成っており、従来水素イオン移動は側鎖および水分子間で起こるとされてきた。ところが最近の実験によれば、共有結合を介した水素イオン移動が示唆され、それが骨格部である主鎖で起きることが提案された。そこで本研究では、この問題に対し、以下の3つの段階において解析を行っている。

1. タンパク質主鎖の電子構造の解明
2. Cc0 における水素イオン移動経路の探索
3. 水素イオン移動経路の活性化因子の同定

本年度は、主に上記1、2について研究を行った。

3.1 タンパク質の基本電子構造 (神谷、白石、押山)、論文[22]、講演[37]

種々の立体構造におけるタンパク質主鎖の電子構造を調べる目的で、直鎖状構造を有するポリグリシンおよびCc0のX線構造の一部それぞれに対し、第一原理電子状態計算の手法を用いてそれらの電子構造を調べた。その結果、タンパク質骨格部を構成する原子由来の軌道は電子構造の骨格部 (結合性 σ および π 軌道) を担う一方、その反応部 (孤立電子対および反結合性 π 軌道) をも構成することを明

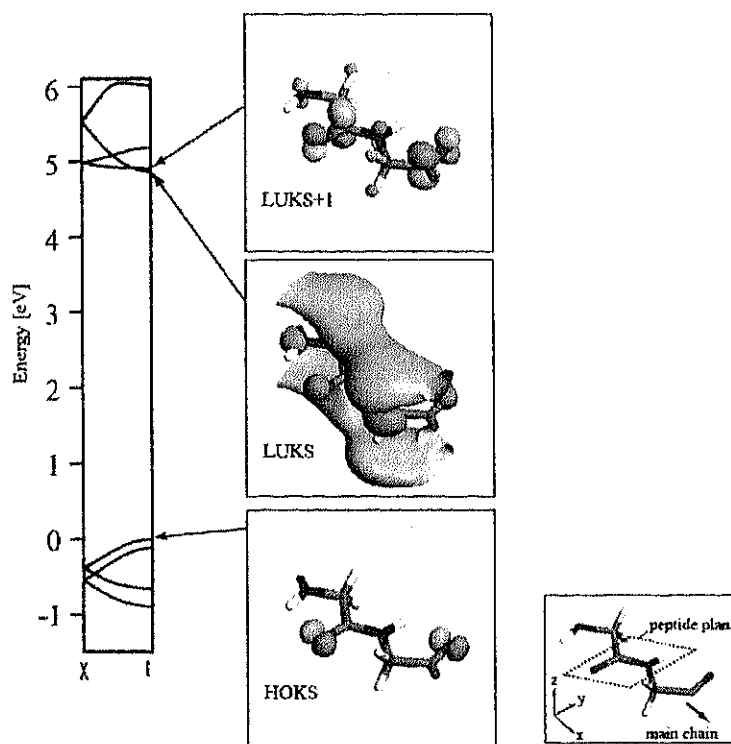


図 10: ポリグリシンの Fermi level 付近の電子状態

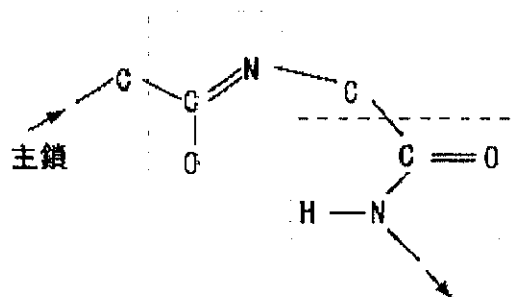
らかにした (図 10)。すなわち 2 つのタンパク質において、骨格部に含まれる酸素原子由来の孤立電子対が最高占有軌道を構成することが明らかになった。一方、骨格部に含まれる酸素、窒素および炭素原子由来の反結合性 π 軌道は、フェルミ準位近傍の非占有軌道を構成することが明らかになった。さらに、原子列から離れた内包空間に大きな振幅を持つ自由電子的な状態が、いずれのタンパク質においてもフェルミ準位近傍に存在することが明らかになった (図 10)。また Cc0 において、この酵素がとりうる 2 種の生理的構造の相違が、最低非占有軌道の空間分布の変化を誘起することが明らかになった。これらの結果は主鎖由来の電子軌道が生体反応に参与する可能性を示唆している。

3.2 ペプチド結合を介した水素イオン移動 (神谷、白石、押山、ボエロ)、講演[38]

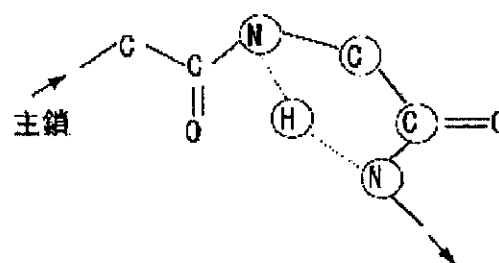
共有結合を介した水素イオン移動が示唆されている部位での Cc0 骨格部の構造は、図 11(a)に示すようなターン構造を有している。この構造を含む Cc0 の一部分に対し、原子拡散経路探索法の一つである制限付き第一原理構造最適化法の手法を用いて、生理的構造の下での水素イオン移動経路を探索した。その結果、図 11(b)、(c)のような 5 員環および 7 員環構造を介した水素イオン間接移動経路を発見した。この経路における活性化障壁は 0.26 eV であり、隣接するペプチド平面との過渡的水素結合形成による水素イオンの間接移動の可能性が示唆された。

共有結合を介した水素イオン移動の立体構造依存性を検討する目的で、直鎖状タンパク質であるポリグリシンに対し、上記と同様の手法を用いて、直鎖状構造の下での水素イオン移動経路を探索した。その結果、

(a) 初期状態 (ターン構造)



(b) 遷移状態 1 (5 員環)



(c) 遷移状態 2 (7 員環)

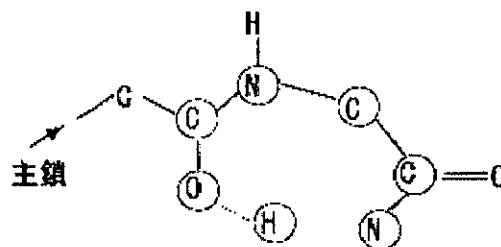


図 11 : ターン構造における 3 状態

図 12 に示すような 4 員環構造を介した水素イオン移動直接移動経路を発見した。その際、骨格部のシス・トランス異性化という大きな構造変化を伴うことがわかった。現実のタンパク質内部においてこのような変化は困難であることが考えられるため、この結果は先の生理的ターン構造の重要性を示唆するものである。

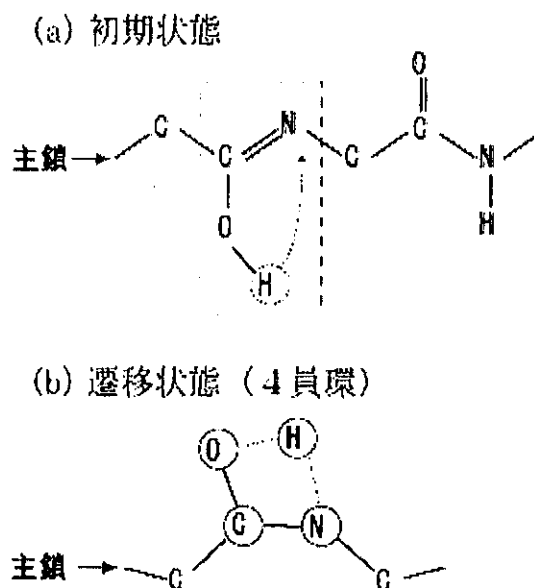


図 12 : 直鎖状構造での 2 状態

[4] 新しい計算手法の開発

(1) 大規模第一原理計算を目指した実空間差分法の開発 (岩田、押山、白石、岡田)

近年、生体分子やナノ構造体といった、原子数で数百以上からなる系に大きな関心がよせられるようになり、それに応じて、これまで比較的小さい系で、物性の定量的記述に成功を収めてきた密度汎関数法に基づく第一原理計算手法をこれら大規模系に適用し、原子・電子構造の定量的記述、あるいは新奇物性の機能予測を行うという動きが活発化している。

我々は、実空間有限差分法およびノルム保存擬ポテンシャル法による第一原理電子状態計算コードの開発を行い、さらに実空間法の特性を活かした並列計算コードの開発も同時に行い、これによって 1000 原子～10000 原子からなる系の第一原理計算を目指している。

実空間法では 3 次元空間 (ユニットセル) を離散的な格子で記述する。波動関数その他

の量は各格子点上での値で表現し、運動エネルギー演算子のラプラシアンは高次有限差分で評価する。非局所擬ポテンシャルは本来実空間表示では有限レンジであり、実空間法ではその特性を直接利用することができ、これは非局所擬ポテンシャルの演算量を $O(N^3)$ から $O(N^2)$ に減らすことにつながる。また実空間法では、従来の平面波展開を用いる手法と異なり、ハミルトニアン の演算の際に高速フーリエ変換を用いる必要がなく、これによって並列化に非常に適したアルゴリズムを与えることができる。

ここで開発した実空間法による並列計算コードを用いて、現在シリコン1000原子程度からなる系のセルフコンシステントな電子状態計算および原子構造最適化に成功した。

本研究で開発したプログラムコードは PACS-CS プロジェクトの物質生命部門の標準プログラムとなるもので、今後はさらなる大規模計算の実現を目指して手法開発を進める予定である。

(2) 電子相関効果を厳密に扱う手法 Trans-Correlated 法の開発 (梅澤、白石、押山、大野 (物材機構)、常行 (東大)、知京 (物材機構)) 論文[24]、講演[39-41]

電子相関を効率的に扱うことの出来る Trans-Correlated 法と変分モンテカルロ法を組み合わせた TC-VMC 法は、ジャストロウスレーター型の波動関数を効率的に最適化できる手法である。今回、この TC-VMC 法を He 原子の励起状態の計算に応用した。その結果、TC-VMC 法はハートリーフォック基底を使った通常の変分モンテカルロ法の結果を大幅に改善することがわかった。

また、TC-VMC 法で最も計算コストのかかる3体相互作用の取り扱い方法として、モンテカルロ法による数値積分の方法を提案し、原子の計算に応用した。

<論文>

- [1] S. Okada, R. Arita, Y. Matsuo, E. Nakamura, and H. Aoki, "Electronic structure of stacked C60 shuttlecocks", *Chem. Phys. Lett.* **399** 157 (2004).
- [2] Yoon, M; **Berber, S**; Tomanek, D. 2005. Energetics and packing of fullerenes in nanotube peapods. *PHYSICAL REVIEW B* **71** (15): art. no.-155406.
- [3] Han, SW; Yoon, M; **Berber, S**; Park, N; Osawa, E; Ihm, J; Tomanek, D. 2004. Microscopic mechanism of fullerene fusion. *PHYSICAL REVIEW B* **70** (11): art. no.-113402.
- [4] **Berber, S**; Osawa, E; Tomanek, D. 2004. Rigid crystalline phases of polymerized fullerenes. *PHYSICAL REVIEW B* **70** (8): art. no.-085417.
- [5] McIntosh, GC; Yoon, M; **Berber, S**; Tomanek, D. 2004. Diamond fragments as building blocks of functional nanostructures. *PHYSICAL REVIEW B* **70** (4): art. no.-045401.
- [6] **Berber, S**; Tomanek, D. 2004. Stability differences and conversion mechanism between nanotubes and scrolls. *PHYSICAL REVIEW B* **69** (23): art. no.-233404.
- [7] Miyamoto, Y; **Berber, S**; Yoon, M; Rubio, A; Tomanek, D. 2004. Can photo excitations heal defects in carbon nanotubes?. *CHEMICAL PHYSICS LETTERS* **392** (1-3): 209-213.
- [8] L. M. Ramaniah, **M. Boero** and M. Laghate, "Tantalum-Fullerene Clusters: A First-Principles Study of Static Properties and Dynamical Behavior", *Phys. Rev. B* **70**, 035411 (2004).
- [9] M. Uematsu, H. Kageshima, Y. Takahashi, S. Fukatsu, K. M. Itoh, and **K. Shiraishi**, *Appl. Phys. Lett.* **85** 221 (2004).
- [10] M. Uematsu, H. Kageshima, Y. Takahashi, S. Fukatsu, K. M. Itoh, and **K. Shiraishi**, *J. Appl. Phys.* **96** 5513 (2004).
- [11] S. Fukatsu, K. M. Itoh, M. Uematsu, H. Kageshima, Y. Takahashi, and **K. Shiraishi**, *Jap. J. Appl. Phys.* **43** 7837 (2004).
- [12] H. Kageshima, M. Uematsu, K. Akagi, S. Tsuneyuki, T. Akiyama, and **K. Shiraishi**, *Jap. J. Appl. Phys. Part 1* **43** 8223 (2004).
- [13] **M. Boero**, **A. Oshiyama** and P. L. Silvestrelli, "E' Centers in Silicon Dioxide: First Principles Molecular Dynamics Studies", *Mod. Phys. Lett. B* **18**, 707 (2004).
- [14] ボエロ マウロ、押山淳, "RNAの触媒作用：第一原理分子動力学法計算" 固体物理 (アグネ、東京) **39** (2004) 178.
- [15] K. Torii, **K. Shiraishi**, S. Miyazaki, K. Yamabe, **M. Boero**, T. Chikyow, K. Yamada, H. Kitajima, and T. Arikado, "Physical model of BTI, TDDB, and SILC in HfO₂-based high-k dielectrics", *Tech. Digest of 2004 IEEE International Electron Device Meeting (San Francisco, USA, December 13-15, 2004)* p.129-132 (2004).
- [16] N. Umezawa, **K. Shiraishi**, T. Ohno, H. Watanabe, T. Chikow, K. Torii, K. Yamabe, H. Kitajima and T. Arikado, "First-principles studies of the intrinsic effect of nitrogen atoms on reduction in gate leakage current through Hf-based high-k dielectrics", *Appl. Phys. Lett.* **86**

143507 (2005).

- [17] **K. Shiraishi**, K. Yamada, K. Torii, Y. Akasaka, K. Nakajima, M. Konno, T. Chikyow, H. Kitajima, and T. Arikado, "Physics in Fermi Level Pinning at the PolySi/Hf-based High-k Oxide Interface", Tech. Digest of 2004 Symposium on VLSI Technology, (Honolulu, USA, June 15-17, 2004), p.108-109 (2004).
- [18] **K. Shiraishi**, K. Yamada, K. Torii, Y. Akasaka, K. Nakajima, M. Konno, T. Chikyow, H. Kitajima, and T. Arikado, "Oxygen Vacancy Induced Substantial Threshold Voltage Shifts in the Hf-based High-k MISFET with p+poly-Si Gates -A Theoretical Approach", Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, Express Letter, **43** L1413-L1415 (2004).
- [19] 白石賢二、山田啓作、知京豊裕、「多くの現象を説明できる新モデル「酸素空孔説」を提案」、日経マイクロデバイス 2004年10月号、p.55-58 (2004).
- [20] **M. Boero**, T. Ikeshoji, C. C. Liew, K. Terakura and M. Parrinello, "Hydrogen Bond Driven Chemical Reactions: Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime into ϵ -caprolactam in supercritical water", J. Am. Chem. Soc. **126**, 6280 (2004).
- [21] H. Kino, M. Tateno, **M. Boero**, J. A. Torres, T. Ohno, K. Terakura, H. Fukuyama, "A Possible Origin of Carrier Doping into DNA Polymer and Effects of Anderson Localization", J. Phys. Soc. Japan **73**, 2089 (2004).
- [22] **K. Kamiya**, **K. Shiraishi**, and **A. Oshiyama**, "Electronic Structures of Polyglycine and Active Sites of Cytochrome *c* Oxidase", Journal of the Physical Society of Japan, **73**, 3198-3208 (2004).
- [23] **Jun-Ichi Iwata**, Kazuhiro Yabana, and George F. Bertsch, "Real-space computational methods for linear and nonlinear polarizabilities", Journal of Computational Methods in Sciences and Engineering **4**, 461 (2004).
- [24] **Naoto Umezawa** and Shinji Tsuneyuki, "Excited electronic state calculations by the transcorrelated variational Monte Carlo method: Application to a helium atom", Journal of Chemical Physics, **121**, 7070 (2004).
- [25] A. Taguchi and **K. Shiraishi**, "Surface reconstructions and stabilizing mechanism of the GaAs(311)A surface", Phys. Rev. B **71** art. no. 035349 (2005).
- [26] A. Uedono, M. Goto, K. Higuchi, **K. Shiraishi**, K. Yamabe, H. Kitajima, R. Mitsuhashi, A. Horiuchi, K. Torii, T. Arikado, R. Suzuki, T. Ohdaira, and K. Yamada, "Characterization of $\text{Hf}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_x$ Fabricated by Atomic-Layer-Deposition Technique Using Monoenergetic Positron Beams", Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, **43**, 7847-7852 (2004).
- [27] A. Taguchi and **K. Shiraishi**, "First-principles investigations of GaAs(311)A surface reconstruction -failure of the electron counting model", Appl. Surf. Sci., **237**, 189-193 (2004).
- [28] **K. Shiraishi**, H. Tamura, H. Takayanagi, "Theoretical design of a semiconductor ferromagnet based on quantum dot superlattices", Physica E, **24**, 107-110 (2004).

- [29] H. Tamura, **K. Shiraishi**, H. Takayanagi, "Tunable exchange interaction in quantum dot devices", Jap. J. Appl. Phys. Part 2 Express Letters **43**, L691-L693 (2004).
- [30] T. Hatakeyama, T. Watanabe, K. Kojima, N. Sano, **K. Shiraishi**, M. Kushibe, S. Imai, T. Shinohe, T. Suzuki, T. Tanaka, K. Arai, "Impact ionization coefficients of 4H-SiC", Materials Science Forum, **457-460**, 673-676 (2004).

<学位論文 (修士)>

- [1] 堺入憲司 「ナノ伝導体のコンダクタンスの形状依存性とその物理的起源」
- [2] 高井健太郎 「密度汎関数理論に基づくシリコン基板上におけるゲルマニウム層の格子欠陥の研究」
- [3] 中岡高司 「密度汎関数理論に基づく金属/半導体及び金属/絶縁体界面の電子状態解析」
- [4] 宮内崇 「密度汎関数理論を用いた窒化ガリウム中単原子空孔における原子緩和と電スピンの研究」

<講演>

- [1] <招待講演> 岡田 晋、"空隙、内包フラクレンによるナノチューブ電子構造制御", 第27回フラクレン・ナノチューブ総合シンポジウム (東京、東大武田先端知センター), 2004年7月.
- [2] <招待講演> 岡田 晋、"空間制御によるナノチューブ電子構造の変調", 春季第52回応用物理学関係連合講演会 (さいたま市、埼玉大学), 2005年3月.
- [3] <招待講演> A. Oshiyama, "Nano-shapes and Electronic Properties of Carbon Materials" 12th International Workshop on Computational Physics and Materials Science: Total Energy and Force Methods (ICTP, Trieste, Italy; January, 2005).
- [4] Valeria Nicolosi, **Savas Berber**, Jonathan N. Coleman, Jeremy Sloan, David Tománek, Dragan Mihailovic, and Werner J. Blau, "Mo₆S_{4.5}I_{4.5} Nanowires: High Resolution TEM Observations and Electronic Structure Calculations", International Conference on the Science and Application of Nanotubes in San Luis Potosi, S.L.P., Mexico, July 19-23, 2004.
- [5] Syogo Tejima, Noejung Park, **Savas Berber**, Hisashi Nakamura, and David Tománek, "Mechanical Properties of Undulating Long Nanotubes under Axial Strain", International Conference on the Science and Application of Nanotubes in San Luis Potosi, S.L.P., Mexico, July 19-23, 2004.
- [6] Urszula Dettlaff-Weglikowska, Viera Skakalova, Ralf Graupner, Sung Ho Jhang, Lothar Ley, Yung Woo Park, Siegmur Roth, **Savas Berber**, and David Tománek, "Conducting properties of chemically doped single wall carbon nanotubes", International Conference on the Science and Application of Nanotubes in San Luis Potosi, S.L.P., Mexico, July 19-23, 2004.

- [7] **Savas Berber** and Atsushi Oshiyama, "Reconstruction of divacancies in nanotubes and the effect of defects on stability and physical properties of nanotube", International Symposium on Nanocarbons 2004, Nagano, Japan, November 17, 2004.
- [8] <招待講演> **Savas Berber**, "Unusual Thermal Properties of Carbon Nanotubes", International Symposium on Micro/Nano Thermal and Fluids Systems, Tokyo, Japan, December 6-7, 2004.
- [9] <招待講演> **S. Okano**, "Quantum Confinement of Surface Electrons on Si(100) Surfaces", 7th Asian workshop on First-principles Electronic structure Calculations, Taipei, Taiwan November, 2004.
- [10] <招待講演> **K. Shiraishi**, "Atomic Processes at and near Silicon/Silicon Dioxide interfaces", 25th International Conference on Physics of Semiconductor, Flagstaff, Arizona, USA, July 2004.
- [11] <招待講演> 植松真司、影島博之、高橋庸夫、深津茂人、伊藤公平、白石賢二、"Si酸化膜中におけるB拡散とSi自己拡散の相関"、応用物理学会 シリコンテクノロジー分科会 表面・界面・シリコン材料研究委員会 研究会 「ゲート絶縁膜の現状と課題～信頼性を中心に～」、機械振興会館、東京、2004. 6. 21-22.
- [12] S. Fukatsu, K. M. Itoh, M. Uematsu, H. Kageshima, Y. Takahashi, and **K. Shiraishi**, "The Effect of the Si/SiO₂ Interface on Boron Diffusion in SiO₂", 2004 International Workshop on Dielectric Thin Films for Future ULSI Devices, Tokyo, Japan, May 2004.
- [13] M. Uematsu, H. Kageshima, Y. Takahashi, S. Fukatsu, K. M. Itoh, and **K. Shiraishi**, "Enhancement of Si-Self-Diffusion by the Existence of B in SiO₂", 2004 International Workshop on Dielectric Thin Films for Future ULSI Devices, Tokyo, Japan, May 2004.
- [14] Hiroyuki Kageshima, Masahi Uematsu, Kazuto Akagi, Shinji Tsuneyuki, Toru Akiyama and **Kenji Shiraishi**, "Theoretical study of excess Si emitted from Si-oxide/Si interfaces", 2004 International Workshop on Dielectric Thin Films for Future ULSI Devices, Tokyo, Japan, May 2004.
- [15] Hiroyuki Kageshima, Masashi Uematsu, Kazuto Akagi, Shinji Tsuneyuki, Toru Akiyama, and **Kenji Shiraishi**, "First-principles study of excess Si-atom stability around Si-oxide/Si interfaces", 25th International Conference on Physics of Semiconductor, Flagstaff, Arizona, USA, July 2004.
- [16] <招待講演> 植松 真司、影島 博之、白石 賢二、"Siナノ構造酸化の二次元シミュレーション"、応用物理学会モデリング研究委員会の独自研究集会「デカナノ、ナノデバイスに向けたモデリング技術」、武蔵工業大学、東京、2004. 11. 18.
- [17] H. Tamura, **K. Shiraishi**, and H. Takayanagi, "Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida Interaction in Quantum Dot Arrays", 25th International Conference on Physics of Semiconductor, Flagstaff, Arizona, USA, July 2004.

- [18] <招待講演> 押山淳, “SiO₂における酸素の挙動とボンド形成：自由エネルギー分子動力学法によるアプローチ” 日本物理学会 (青森大学, 2004年)
- [19] K. Torii, K. Shiraishi, S. Miyazaki, K. Yamabe, M. Boero, T. Chikyow, K. Yamada, H. Kitajima, and T. Arikado, “Physical model of BTI, TDDB, and SILC in HfO₂-based high-k dielectrics”, 2004 IEEE International Electron Device Meeting, San Francisco, USA, December 2004.
- [20] 梅澤 直人, 白石 賢二, 大野 隆央, 渡部 平司, 知京 豊裕, 鳥居 和功, 山部 紀久夫, 山田 啓作, 北島 洋, 有門 経敏, “Hfを基礎としたHigh-kゲート絶縁体のリーク電流を減少させるN原子の本質的な効果：酸素原子空孔に起因するリークパスを遮断するN原子の役割”、ゲートスタック研究会—材料・プロセス・評価の物理—, (静岡県三島), 2005年1月.
- [21] 梅澤 直人, 白石 賢二, 大野 隆央, 渡部 平司, 知京 豊裕, 鳥居 和功, 山部 紀久夫, 山田 啓作, 北島 洋, 有門 経敏, “Hf系High-kゲート絶縁膜におけるN原子の本質的な効果：第一原理計算による検討”、春季第52回応用物理学関係連合講演会, (埼玉大学), 2005年3月
- [22] Naoto Umezawa, Kenji Shiraishi, Takahisa Ohno, Heiji Watanabe, Toyohiro Chikyow, Kazuyoshi Torii, Kikuo Yamabe, Keisaku Yamada, Hiroshi Kitajima, and Tsunetoshi Arikado, “Intrinsic Effect of a Nitrogen Atom on Hf-based High-k Gate Dielectrics –A First Principles Study”, American Physical Society, March Meeting, March, 2005, Los Angeles, USA
- [23] Naoto Umezawa, Kenji Shiraishi, Takahisa Ohno, Heiji Watanabe, Toyohiro Chikyow, Kazuyoshi Torii, Kikuo Yamabe, Keisaku Yamada, Hiroshi Kitajima, and Tsunetoshi Arikado, “Intrinsic Effect of a Nitrogen Atom for Reduction in Leakage Current through Hf-based High-k Gate Dielectrics –Nitrogen Induced Atomistic Cutoff of “O Vacancy Mediated Leakage Paths” 35th IEEE Semiconductor Interface Specialists Conference, December 2004, San Diego, USA.
- [24] K. Shiraishi, K. Yamada, K. Torii, Y. Akasaka, K. Nakajima, M. Konno, T. Chikyow, H. Kitajima, and T. Arikado, “Physics in Fermi Level Pinning at the PolySi/Hf-based High-k Oxide Interface”, 2004 Symposium on VLSI Technology, Honolulu, USA, June, 2004.
- [25] <招待講演> 白石賢二、山田啓作、鳥居和功、赤坂泰志、中島清美、今野充、知京豊裕、北島洋、有門経敏, “High-k/poly Si ゲートのフェルミレベルピンニングの起源”、2004年(平成16年)秋季第65回応用物理学会学術講演会「High-k絶縁膜の現状とこれからの課題」シンポジウム、仙台、2004.9.1-4.
- [26] <招待講演> 白石賢二、山田啓作、鳥居和功、赤坂泰志、中島清美、今野充、知京豊裕、北島洋、有門経敏, “High-k/p+ poly Si ゲートのフェルミレベルピンニングの物理的起源”、応用物理学会 シリコンテクノロジー分科会、東京大学生産技術研究所、東京、2004.7.23.

- [27] <招待講演> 白石賢二、山田啓作、鳥居和功、赤坂泰志、中島清美、今野充、知京豊裕、北島洋、有門経敏、“High- k を用いた場合の V_{th} 制御の課題”、電子材料研究会、自動車会館、東京、2004. 7. 23.
- [28] <招待講演> 白石賢二、山田啓作、鳥居和功、赤坂泰志、中島清美、今野充、知京豊裕、北島洋、有門経敏、“Hf 系 High- k 絶縁膜/ゲート電極界面のフェルミレベルピーニング機構の酸素空孔モデルの基づく理論的考察”、ゲートスタック研究会、-材料・プロセス・評価の物理-、東レ総合研修センター、三島、2005. 1. 28-29.
- [29] Kenji Shiraishi, Keisaku Yamada, Kazuyoshi Torii, Yasushi Akasaka, Kiyomi Nakajima, Mitsuru Konno, Toyohiro Chikyo, Hiroshi Kitajima, and Tsunetoshi Arikado, “Oxygen Vacancy Induced Large Threshold Voltage Shift in the MISFET with p+poly-Si Gate/High- k HfO₂ Dielectric Interfaces”, 11th Advanced Heterostructure Workshop, Kohala Coast, Big Island of Hawaii, USA, December 2004.
- [30] Kenji Shiraishi, Keisaku Yamada, Kazuyoshi Torii, Yasushi Akasaka, Kiyomi Nakajima, Mitsuru Konno, Toyohiro Chikyo, Hiroshi Kitajima, and Tsunetoshi Arikado, “Theoretical studies on the relationship between defect behaviors in high- k dielectric HfO₂ and characteristics of HfO₂-based Si field effect transistors”, Joint Meeting of the 3rd International Symposium on "Future Oriented Interdisciplinary Materials Science(FIMS)" supported by the 21st Century Program under MEXT, the 2nd International Tsukuba-Symposium on "Nano-Science"(ITS-NS) supported by the Special Project of the University of Tsukuba, Core-to-Core(CTC) Program supported by JSPS and Plasma 2004 supported by NIMS(Nanomaterials Laboratory, National Institute for Materials Science). Tsukuba, Japan, November 2004.
- [31] <招待講演> Kenji Shiraishi, Keisaku Yamada, Kazuyoshi Torii, Yasushi Akasaka, Kiyomi Nakajima, Mitsuru Konno, Toyohiro Chikyo, Hiroshi Kitajima, and Tsunetoshi Arikado, “Oxygen-Vacancy-Induced Threshold Voltage Shifts in Hf Related High- k Gate Stacks”, The Fourth International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures (ICSI-4), (May, 2005, Awaji, Japan) to be presented.
- [32] <招待講演> 白石賢二、“HfO₂ 膜中に含まれる炭素の原子構造および電子構造とトランジスタ特性への影響”、Selete Symposium 2004, 2004. 5. 24 パシフィコ横浜、横浜.
- [33] K. Takai, A. Oshiyama and K. Shiraishi, “Atomic and Electronic Structures of Ge Vacancies at Ge/Si Interfaces”, The Fourth International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures (ICSI-4), (May, 2005, Awaji, Japan) to be presented.
- [34] K. Takai, K. Shiraishi and A. Oshiyama, “Density functional calculations for energetics and electron states of Ge vacancies at Ge/Si interfaces”, Int. Conf. Defects in Semiconductors, (July, 2005, Awaji, Japan) to be presented.

- [35] **T. Miyauchi** and **A. Oshiyama**, "Spin Polarization in Ga Vacancy in GaN", Int. Conf. Defects in Semiconductors, (July, 2005, Awaji, Japan) to be presented.
- [36] **中岡高司**、**白石賢二**、**赤坂泰志**、**知京豊裕**、**山田啓作**、**奈良安雄**、"メタル/HfO₂界面のMetal Induced Gap State (MIGS) の第一原理計算による検討"、春季第52回応用物理学関係連合講演会、(埼玉大学)、2005年3月。
- [37] <招待講演> **K. Shiraishi**, **K. Kamiya**, and **A. Oshiyama**, "Theoretical approaches towards elucidation of the cytochrome oxidase reaction mechanism", International Workshop on Structural Chemical Biology of Membrane Protein Complex Functions, Hyogo, Japan, April 2004.
- [38] <招待講演> **白石賢二**、**神谷克政**、**押山淳**、"理論計算による蛋白質中での電子、陽子移動"、日本生物物理学会、国立京都国際会館、2004年12月。
- [39] <招待講演> **Naoto Umezawa**, **Shinji Tsuneyuki**, **Takahisa Ohno**, **Atsushi Oshiyama**, **Kenji Shiraishi**, and **Toyohiro Chikyow**, "Transcorrelated Approach for the Electronic State Calculations", The 7th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, November 2004, Taipei, Taiwan.
- [40] **Naoto Umezawa**, **Shinji Tsuneyuki**, **Takahisa Ohno**, **Kenji Shiraishi**, and **Toyohiro Chikyow**, "The Transcorrelated Method Combined with the Variational Monte Carlo Calculation: Application to Atoms", American Physical Society, March Meeting, March, 2005, Los Angeles, USA.
- [41] **梅澤直人**、**常行真司**、**大野隆央**、**押山淳**、**白石賢二**、"TC-VMC法によるHe原子の励起状態計算" 日本物理学会 第59回年次大会、(青森大学)、2004年9月。
- [42] <招待講演> **A. Oshiyama**, "Density Functional Approach to Hard and Soft Nanomaterials" International Center for Theoretical Physics: Asian/Pacific Regional School on Electronic Structure Methods and Their Applications, (Beijin, July 2004).
- [43] <招待講演> **M. Boero**, "Life on Earth (Simulator)", Computational Science Workshop CSW2005, Tsukuba, Japan, 21-23 March 2005.
- [44] <招待講演> **M. Boero**, "Car-Parrinello molecular dynamics: principles of the method and few examples of applications", The 2nd International COE Symposium on Large-Scale Computing Methods for Materials Chemistry and Biosciences, Sendai, Japan, November 2004.
- [45] **A. Uedono**, **M. Goto**, **K. Higuchi**, **K. Shiraishi**, **K. Yamabe**, **H. Kitajima**, **R. Mitsuhashi**, **A. Horiuchi**, **K. Torii**, **T. Arikado**, **R. Suzuki**, **T. Ohdaira**, and **K. Yamada**, "Characterization of Hf_{0.3}Al_{0.7}O_x Fabricated by Atomic-Layer-Deposition Technique Using Monoenergetic Positron Beams", 2004 International Workshop on Dielectric Thin Films for Future ULSI Devices, Tokyo, Japan, May 2004.
- [46] **Tomonori Ito**, **Koichi Asano**, **Toru Akiyama**, **Kohji Nakamura**, **Kenji Shiraishi**, **Akihito**

- Taguchi, "An ab initio-based approach to Ga adatom migration on GaAs(111)A-(001) non-planar surfaces", The 12th International Conference on Solid Films and Surfaces, Hamamatsu, Japan, June 21-25, 2004.
- [47] Hirotoishi Ishizaki, Toru Akiyama, Kohji Nakamura, **Kenji Shiraishi**, Akihito Taguchi, Tomonori Ito, "Theoretical investigation of phase transition on GaAs(001)-c(4×4) surface", The 12th International Conference on Solid Films and Surfaces, Hamamatsu, Japan, June 21-25, 2004.
- [48] Y. Akasaka, K. Miyagawa, A. Kariya, H. Shoji, T. Aoyama, S. Kume, M. Shigeta, O. Ogawa, **K. Shiraishi**, A. Uedono, K. Yamabe, T. Chikyow, K. Nakajima, M. Yasuhira, K. Yamada, and T. Arikado, "Material Selection for the Metal Gate/High-k Transistors", 2004 International Conference on Solid State Device and Material (SSDM2004), Tokyo, Japan, September 15-17, 2004.
- [49] 田口明仁, 伊藤智徳, **白石賢二**, "第一原理計算によるInAs(111)B面の安定表面構造の検討", 2004年(平成16年)秋季第65回応用物理学会学術講演会、仙台市、東北学院大、2004年9月1日～4日。
- [50] 深津茂人, 伊藤公平, 植松真司、影島博之, 高橋庸夫, **白石賢二**, "同位体ヘテロ構造を用いたSiO₂中のSi自己拡散のSi/SiO₂界面距離依存性の評価", 2004年(平成16年)秋季第65回応用物理学会学術講演会、仙台市、東北学院大、2004年9月1日～4日。
- [51] 植松真司, 深津茂人, 伊藤公平, 影島博之, 高橋庸夫, **白石賢二**, "Si酸化膜中のSi自己拡散に対するSiNキャップ堆積法の影響", 2004年(平成16年)秋季第65回応用物理学会学術講演会、仙台市、東北学院大、2004年9月1日～4日。
- [52] 影島博之、植松真司、赤木和人、常行真司、秋山亨、**白石賢二**、"シリコン酸化膜/シリコン界面における界面放出Siの安定性(III)", 2004年(平成16年)秋季第65回応用物理学会学術講演会、仙台市、東北学院大、2004年9月1日～4日。
- [53] 赤坂泰志, 宮川一弘, 刈谷淳, 庄司秀行, 青山知憲, 久米聡, 繁田幹也, 小川修, **白石賢二**, 上殿明良, 山部紀久夫, 知京豊裕, 中島清美, 安平光雄, 山田啓作, 有門経敏, "高融点金属および高融点金属窒化物ゲート電極のHigh-kトランジスタ適用検討", 春季第52回応用物理学関係連合講演会, (埼玉大学), 2005年3月。
- [54] 細井重孝、中嶋薫、鈴木基史、木村健二、清水康雄、深津茂人、伊藤公平、植松真司、影島博之、**白石賢二**、"Siの同位体を用いた熱酸化に伴うSiの酸化の放出の観測", 春季第52回応用物理学関係連合講演会, (埼玉大学), 2005年3月。
- [55] 影島博之、植松真司、赤木和人、常行真司、秋山亨、**白石賢二**、"シリコン熱酸化による界面原子構造緩和と歪み緩和機構", 春季第52回応用物理学関係連合講演会, (埼玉大学), 2005年3月。
- [56] 伊藤智徳、石崎裕稔、秋山亨、中村浩次、**白石賢二**、田口明仁、"GaAs(001)-c(4×4)→(2×4)表面構造相転移に対する量子論的アプローチ", 春季第52回応用物理学関係連合講演

会, (埼玉大学), 2005年3月.

<新聞発表>

- [1] 日刊工業新聞、平成 16 年 12 月 15 日、見出し「高誘電率ゲート絶縁膜、信頼性劣化機構を解明、セリート 第一原理計算を駆使、従来より精度よく予測」.

<受賞>

- [1] Selete Achievement Award, 筑波大学物理学系 白石研究室 2004年5月24日。