

第一原理計算による金属/半導体界面における ショットキーバリアの研究

2014年1月

千葉大学大学院理学研究科
基盤理学専攻物理学コース
小日向恭祐

(千葉大学審査学位論文)

第一原理計算による金属/半導体界面における ショットキーバリアの研究

2014年1月

千葉大学大学院理学研究科
基盤理学専攻物理学コース

目 次

第1章 序章	5
1.1 金属/半導体界面におけるショットキーバリア	5
1.1.1 ショットキーバリア	5
1.1.2 フェルミレベルピニング	6
1.2 電荷中性準位理論	7
1.2.1 Metal Induced Gap State(MIGS)	8
1.2.2 Disorder Induced Gap State(DIGS)	10
1.3 界面乱れと SBH 変調に関する実験	12
1.4 Ge 界面でのピニングとその乱れ	14
1.5 研究目的	16
1.6 論文の構成	18
第2章 計算方法とモデル	19
2.1 密度汎関数理論	19
2.1.1 Hohenberg-Kohn の定理	19
2.1.2 Kohn-Sham 方程式	21
2.2 擬ポテンシャル	24
2.2.1 ノルム保存型擬ポテンシャル	24
2.2.2 ウルトラソフト型擬ポテンシャル	26
2.3 バルク計算による計算精度の確認	27
2.3.1 Si バルク	28
2.3.2 Au バルク	28
2.4 計算モデルと SBH の評価方法	30
2.4.1 金属/Si 界面モデル	32
2.4.2 金属/Si 界面構造の決定	32
2.4.3 SBH の評価方法	33
第3章 金属/半導体界面の乱れとショットキーバリア	36
3.1 半導体の点欠陥	36
3.2 目的	36
3.3 Au/Si 界面における計算結果と議論	38
3.3.1 点欠陥の安定性	38

3.3.2 点欠陥による SBH の変調	40
3.4 Al/Si 界面における計算結果と議論	50
3.4.1 点欠陥の安定性	50
3.4.2 点欠陥による SBH の変調	51
3.5 Al/Ge 界面における計算結果と議論	61
3.6 結論	67
第4章 金属/Ge 界面におけるフェルミレベルピニングの破れ	68
4.1 背景	68
4.1.1 Fe ₃ Si シリサイドについて	68
4.1.2 Fe ₃ Si/Ge 界面での SBH の実験	70
4.1.3 Sn バルクの構造と Sn/半導体界面について	71
4.1.4 Sn/Ge 界面での SBH の実験	74
4.2 目的	76
4.3 Fe ₃ Si/Ge 界面における計算結果と議論	76
4.3.1 界面モデルとその安定性	76
4.3.2 バリアの界面構造依存性	80
4.3.3 SBH 変調の起源	81
4.3.4 実験結果との比較	88
4.4 Sn/Ge 界面における計算結果と議論	90
4.4.1 界面のモデルとその安定性	90
4.4.2 バリアの -Sn 層数依存性	95
4.4.3 SBH 変調の起源	95
4.4.4 実験結果との比較	105
4.5 結論	106
第5章 まとめ	107
5.1 本研究のまとめ	107
5.2 課題と展望	109
付録 A 理想係数について	110
参考文献	115

第1章 序章

1940年代後半にトランジスタが発明されて以来、半導体エレクトロニクスは急速に発展拡大してきた。その中でも、金属/半導体界面のショットキーバリアに関する研究は、電子デバイスにおける最重要課題の一つであり、現在まで長年にわたって非常に多くの研究が行われてきている。このショットキーバリアの高さは従来、電荷中性準位(CNL:Charge Neutrality Level)の整列によって理解されているが、解明できていない点も多い。この章では、界面の電子状態を特徴づけるショットキーバリアとその値を決めることのできる電荷中性準位理論について触れ、本研究の背景と目的を説明する。

1.1 金属/半導体界面におけるショットキーバリア

1.1.1 ショットキーバリア

ショットキーバリアとは、半導体の伝導帯(または価電子帯)と、金属のフェルミエネルギーとの相対的なエネルギー位置の差を表わす量である [1]。金属と半導体を接触させた系においては、図1.1に示すように半導体の界面状態が金属のフェルミエネルギーと準位を一致させようと電荷のやりとりをし、その電荷移動の結果ショットキーバリアの高さ(SBH:Schottky Barrier Height)が決まる。

金属から半導体の伝導帯へ、電流の担い手となるキャリアを注入するためには、このポテンシャルの障壁を乗り越えなければならない。金属中において、キャリアは金属のフェルミエネルギー位置を流れる。しかし、半導体では価電子帯と伝導帯の間にバンドギャップが存在するため、純粋な半導体(真性半導体)では殆ど電子が流れない。ここで、半導体に不純物をドープすることにより有限温度では励起して電子や正孔であるキャリアの濃度が上がり、電荷を移動しやすくなる。ドープする物質によりp型半導体かn型半導体に分かれ、多数キャリアが異なってくる。p型半導体は、正孔が電荷の移動を担っており、シリコン(4価)などよりも価電子の少ないホウ素などがドーパントに用いられる。このとき、正孔は有限温度では励起されて半導体の価電子帯側を移動し、ショットキーバリアは価電子帯からの金属フェルミエネルギーまでの高さとなる。一方、n型半導体では、キャリアを担う電子が有限温度では伝導帯側を移動することで電荷が移動するが、ドープには5価のヒ素などが用いられる。この電子は、伝導帯へ励起され移動することとなるので、ショットキーバリアは伝導帯と金属フェルミエネルギーの差となる。(本研究では、半導体の価電子帯から金属のフェルミエネルギーまでのエネルギー差をSBHとするので、単にSBHと言う場合は正孔に対する値となる。)

SBH は、界面に垂直に電流を流すデバイスにおいては、金属から半導体へ流す場合と半導体から金属へ流れる場合の非対称性、つまり整流作用を与える。また、SBH の値を制御することは、半導体の動作電力や接触抵抗を低減することに繋がる。このように SBH の値は、半導体デバイスの性能、つまり伝導物性を決める最も重要な物理量である。

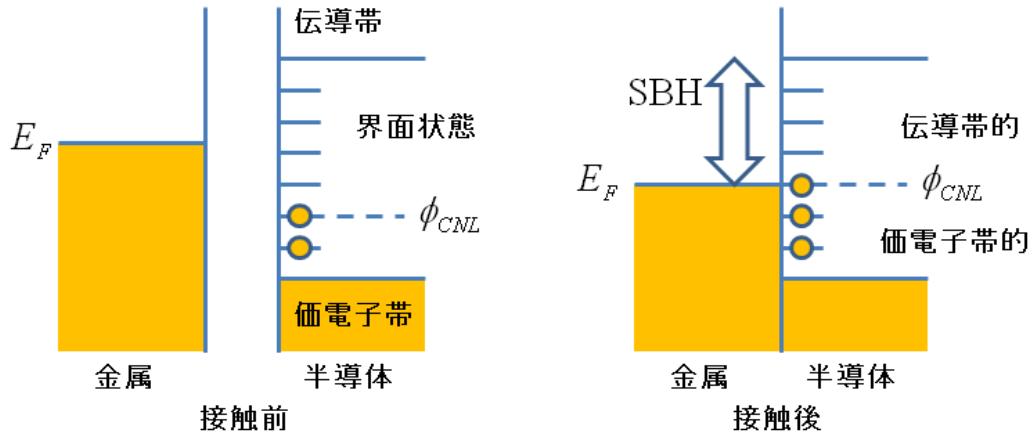


図 1.1: ショットキーバリアのモデル。金属と半導体が接触することで界面で電荷が移動し、バリア高さ (SBH) が決まる。 ϕ_{CNL} は、1.1.3 節で説明する電荷中性準位。

1.1.2 フェルミレベルピニング

ショットキーバリアの高さは、先述のように半導体の界面状態と金属との電子のやり取りで決定されるが、これを考えるにあたって 2 つの極限が常識となっていた。まず、金属と半導体の間に界面相互作用がない場合は、双方の物質の真空中での仕事関数 (真空を基準にした最高占有電子準位のエネルギー位置) の差が、そのまま SBH として現れるはずである。図 1.2 に示すように、これはショットキ (Schottky) 極限と呼ばれていて、金属と半導体の界面の相互作用がほとんどない極限である。SBH を考える際には、金属と半導体のバルクでの仕事関数差 $\Delta\Phi$ と、両者を接触させた際の SBH を ΔV としたとき、スロープパラメータ $S = (\Delta V / \Delta\Phi)$ を定義すると都合がよい。ショットキ極限の際には、双方の物質のバルクでの仕事関数の差がそのまま SBH となる ($\Delta V = \Delta\Phi$) ので、 $S = 1$ となる。これは、図 1.2 での赤矢印の場合に当たる。一方、界面準位の状態密度が非常に高い時には、電荷の移動があっても、電荷中性準位 ϕ_{CNL} の位置は殆ど変わらないので、金属の SBH は状態密度の高い界面準位に固定されてしまうため、 $\Delta V = 0$ となり、 $S = 0$ である。この極限はバーディーン (Bardeen) 極限と呼ばれ、図 1.2 での青矢印の場合に当たる [2]。すなわち、金属/半導体界面のスロープパラメーターは、バーディーン極限とショットキ極限の間にに対応して $0 < S < 1$ の間にいると考えられてきた [3]。また、スロープパラメータ

は半導体の種類ごとにほぼ一定の値をとり、金属種にはならないことが経験的に実験で分かっている(そのために、スロープパラメーターで整理されてきた)。図1.3に、バルク金属の仕事関数と、その金属と種々の半導体の界面におけるSBHの実験で得られた関係を示す[4]。半導体ごとの直線の傾きがスロープパラメータを表わしており、傾きが0から1の間に入っていることが分かる。

スロープパラメータの値が0に近いほど、SBHは金属種によらず半導体種によってのみ決定されることとなる。これは、あたかも金属のフェルミ準位が、半導体のバンドギャップ内の特定の位置にピン止めされたかのような状態で、フェルミレベルピニングと呼ばれている。

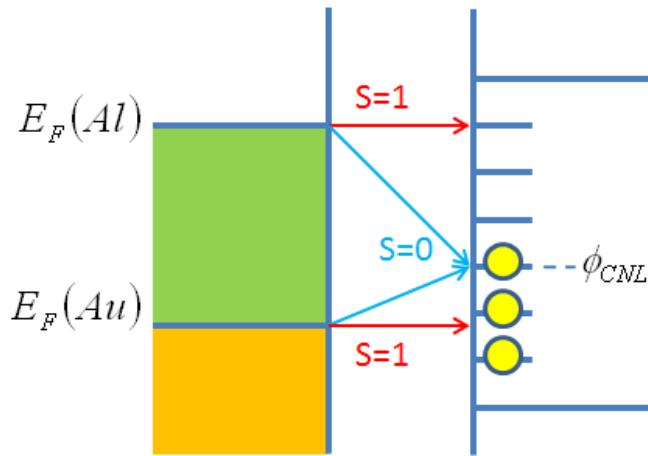


図 1.2: ショットキー極限とバーディーン極限のモデル。S=1 がショットキー極限を、S=0 がバーディーン極限をあらわす。

1.2 電荷中性準位理論

前節で述べたように、いくつかの金属/半導体界面ではフェルミレベルピニングが起こることからわかるように、SBHの値はおおまかには半導体側の界面状態によって決定されると考えられている。従来、この半導体の界面状態は電荷中性準位(CNL:Charge Neutrality Level。図1.1,1.2では ϕ_{CNL} と書いた。)の整列によって理解されている。この準位は、界面に局在した電子状態が作る有効的なフェルミ準位のことであるが、清浄と乱雑という2つの異なる界面状態の極限からそれぞれ導かれた2つの考え方がある。これら2つの異なる極限から導かれるCNL、ひいてはショットキーバリアの値は似た値を与えているが、両者が滑らかに結ばれる考え方であるかは自明でない。ここでは、この2つの考え方を説明し、金属/半導体界面における界面状態の重要性について述べる。

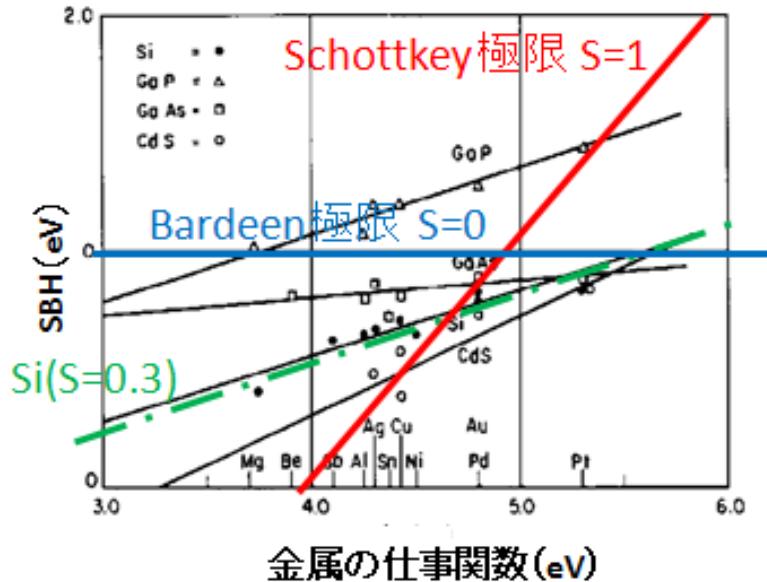


図 1.3: スロープパラメーターを表わす SBH の実験値 [4]。横軸が電極金属の仕事関数を表わし、縦軸が半導体と接触させた際に形成される SBH となる。図の傾きがスロープパラメーターを表わし、Si の場合は $S=0.3$ となる。

1.2.1 Metal Induced Gap State(MIGS)

金属と半導体の界面付近に乱れが生じていない清浄な界面における CNL を考える。金属/金属界面では、両者のフェルミエネルギー (E_F) を一致させるように自由電子が界面をとおして界面近傍だけで動き、バンドが整列する。金属/半導体界面の場合でも、半導体に E_F が定義できれば同様の議論でバンドが整列すると思われるが、半導体バルクにおいては E_F は定義できない。しかし、金属と接する半導体界面(表面)では、半導体バルクの並進対称性が破れるために、バンドギャップ中のエネルギーを持ち界面に局在した電子状態が存在できる。このような状況において、Heine [5] は、金属から浸み出した波動関数が半導体のエネルギーギャップ内に evanescent 波として侵入し、一種の共鳴状態を形成し、それが界面準位としてふるまうと提案した。この状態は、後に MIGS(Metal Induced Gap State) と呼ばれた [6]。特に Tersoff は、半導体のバルクの情報だけで CNL を決定できると考え、CNL は複素バンド構造において価電子帯と伝導帯の中間の性質を持つエネルギーであると考えた。図 1.4 に示すように、複素エネルギーバンド内において界面準位は、価電子帯端の近くではドナー的性質を持ち、伝導帯端の近くではアクセプター的性質を持つ。そして、その境界が有効フェルミエネルギーであるとして CNL が定義できると考えたのである。Tersoff は、CNL におけるエネルギー - 値を E_{CNL} とすると、

$$G(\mathbf{R}, E_{CNL}) = \int d\mathbf{r}^3 \sum_n \sum_k \frac{\psi_{nk}^*(\mathbf{r}) \psi_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R})}{E_{CNL} - E_{nk}} \quad \sum_n \int \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}}{E_{CNL} - E_{nk}} = 0 \quad (1.1)$$

となり、 $G = 0$ となる E_{CNL} を求めることによって CNL を決定できると考えた。式 (1.1)において、 $G(R, E_{\text{CNL}})$ はエネルギー E_{CNL} の電子の伝搬を表す Green 関数、 ψ_{nk} は半導体バルクの波動関数、 E_{nk} はバルクの固有エネルギーを表わしている (n, k はバンド指数とプロッホ波数、 \mathbf{R} は実格子ベクトルを表わす)。つまり、上記の式は、確かに半導体バルクの情報のみで構成されていることが分かる。

Tersoff は、この考え方に基づき各種半導体の CNL のエネルギー位置と MIGS の侵入長を計算している。表 1.1 に、Tersoff によって得られた CNL と MIGS の侵入長を載せる。なお、この表において CNL は電子に対する値であるため、伝導帯からのエネルギー差である点に注意する。MIGS の侵入長は、精度の関係で 0.5 刻みで求められている。ここで、Si バルクにおける Si の原子間距離は 2.36 Å であるので、界面から 3 原子層程度侵入していることが分かる。

表 1.1: Tersoff によって得られた電荷中性準位と MIGS の侵入長 [6]。

	band gap[eV]	CNL by theory[eV]	λ [Å]
Si	1.12	0.76	3.0
Ge	0.66	0.48	4.0
GaAs	1.42	0.74	3.0
ZnS	3.60	1.40	1.5

さらに上記の式において k の積分を、いくつかの特別な k 点 $k = k_i$ の和で近似し、価電子帯と伝導帯の計算を分離すると

$$G(\mathbf{R}, E_{\text{CNL}}) = \sum_{k_i} \omega_{k_i} \left\{ \sum_{n \in v} \left[\frac{e^{ik_i \mathbf{R}}}{E_{\text{CNL}} - E_{n,k_i}} \right] + \sum_{n \in c} \left[\frac{e^{ik_i \mathbf{R}}}{E_{\text{CNL}} - E_{n,k_i}} \right] \right\} = 0 \quad (1.2)$$

となる。 v, c は、それぞれ価電子帯と伝導帯のバンドの和を示している。 ω はブルリアンゾーン内での対称性による k 点数からくる重みである。

Nakayama ら [7] は、上記の式を k 点が 1 つ (つまり $E_{n,k}$ に k 依存性がない) 及び、 v, c のバンドが有効的に 1 つずつしかないとしてさらに簡略化すると、

$$G(\mathbf{R}, E_{\text{CNL}}) = \left(\frac{D_v}{E_{\text{CNL}} - E_v} + \frac{D_c}{E_{\text{CNL}} - E_c} \right) = 0 \quad (1.3)$$

となることを示した。ただし、ここで D_v, D_c は価電子帯、伝導帯の状態密度である。こうして、この式から

$$E_{\text{CNL}} = \frac{1}{D_v + D_c} (D_c E_v + D_v E_c) = E_v + E_G \frac{D_v}{D_v + D_c} \quad (1.4)$$

が導かれ、確かにバルクの情報だけで E_{CNL} が決定できた。ここで E_G はバンドギャップである。この式から分かるように、定性的には、価電子帯の状態密度が高いと E_{CNL} は E_c に近づき、伝導帯の状態密度が高いと E_v に近づくことになる。

また、Cardona ら [8] は Tersoff とは異なる方法で MIGS の CNL を求めることを提案している。つまり、3 次元の半導体のバンドギャップに 1 次元の Penn モデル [9] を当てはめ、そのエネルギーギャップである Penn ギャップの中央点を、誘電ミッドギャップエネルギー (DME: Dielectric Midgap Energy) と定義し、これが E_{CNL} を与えるとした。計算には、Baldereschi 点 [10] というバルク構造における特別な \vec{k} 点 1 点 (ブルリアンゾーン積分において系の対称性を考えて、最も重みの高い点) のみを用い、LMTO 法で価電子帯の上端と伝導帯の下端からそれぞれ 2 本ずつのバンドを用いて計算している。これは、前述の式において $k = k_B$ (k_B は Baldereschi 点) としてバンドを 2 本ずつ用いた計算であり、

$$E_{\text{CNL}} = \frac{E_{v1,k_B} + E_{v2,k_B} + E_{c1,k_B} + E_{c2,k_B}}{4} \quad (1.5)$$

となる。

いずれの方法でも、CNL は 0.1eV 程度の誤差の範囲内で一致している。これらの方法は、CNL を求めるやり方に違いはあるものの、CNL といった考え方をすると、SBH が理解できることを言っている。

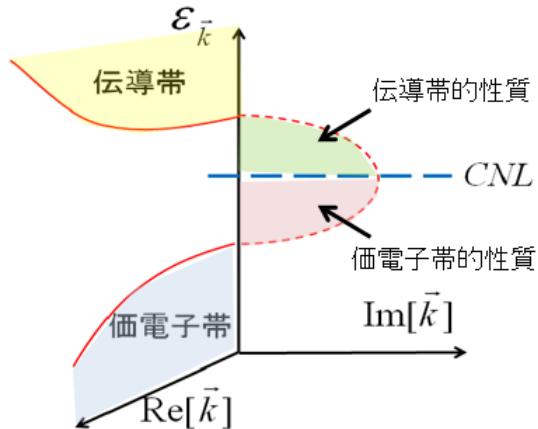


図 1.4: バンドギャップ間における実 \vec{k} 空間と複素 \vec{k} 空間の概略図。Tersoff は、一
次元系を考え複素 \vec{k} 空間の複素バンドの中間地点 (極値点) が CNL になる
と考えた。

1.2.2 Disorder Induced Gap State(DIGS)

MIGS の発生要因とされているのは界面の存在による並進対称性の崩れであるため、界面がある限り MIGS は存在する。これに対して、欠陥などにより外因的な界面準位が存在しうる可能性がある。Spicer ら [11] は、これらの欠陥準位が各々離散的な欠陥準位を形成し、それによって CNL が決定されるという統一的欠陥モデル (UDM: Unified Defect Model) を考え出した。しかし、このモデルでは実験結果を説明しきることはできなかった。

一方、Hasegawa ら [12] は、金属/半導体界面において半導体バンドギャップ中の欠陥エネルギー準位の状態密度が実験的に U 型の連続分布を示すこと、状態密度の最小値を示すエネルギー E_{HO} が非常に乱れた界面でのショットキー障壁のフェルミ準位ピンニング位置と一致することを見出し、それを DIGS モデルで説明した。これは、乱れた界面形成時に半導体のボンドの乱れにより、 sp^3 混成軌道の結合状態と反結合状態の分離が不十分となり、バンドギャップ内の状態密度が図 1.5 の (b) のように U 字型の連続分布を形成すると考えるものである。UDM との違いは、乱れの各々の種類やその準位に着目するのではなく、乱れが全体としてバンドギャップ間の連続分布を形成すると考えた点である。

そして、強束縛近似の枠組み内で、CNL は以下の式で与えられるとした。

$$E_{CNL} = E_{HO} = - \left(\frac{\epsilon_s + 3\epsilon_p}{4} \right)_{av} + \Delta U \quad (1.6)$$

ϵ_s と ϵ_p は、半導体の原子による s 軌道と p 軌道のエネルギーを示しており、右辺の第 1 項は sp^3 混成軌道のエネルギー平均値を表わしている。第 2 項は、電子間の反発力を表わす Harrison のパラメータである [13]。

III-V 族半導体のように、複数の元素から成る半導体の場合も、同様の考え方で CNL を決定することができる。しかし、界面ダンギングボンドが陽イオンのみで構成されている場合は、 E_{HO} の値が上式より約 3/4[eV] 高い値を示すことが Sankey ら [14] によって示されている。同様に、ダンギングボンドが陰イオンで構成されている場合には、 E_{HO} の値が約 3/4eV 低い値となる。これは、SBH の値は界面の環境によって約 3/4eV 程度は変化しうることを示している。また、III-V 族半導体において現実に観測される SBH の値は、ダンギングボンドが陽イオンの場合と陰イオンの場合の平均の値となっている。これは、強束縛近似の簡単なモデルから導かれる E_{HO} の値とよく一致しており、この DIGS モデルを支持している結果となっている。

図 1.5 の (b) で示されているように、界面における乱れの度合いが高くなると、バンドギャップ間の状態密度は、滑らかな U 字型の連続分布 (図の I) から E_{HO} の狭い範囲でのみ状態密度が低くなるように変化する (図の III)。そして電子はこの位置まで占有している。さらに、乱れにより状態密度は十分大きいので、半導体を金属と接触させた際に、金属側の E_F が、この E_{HO} に強くピンニングされることになり、スロープパラメータ $S = 0$ である Bardeen 極限に近い状況を引き起こすことになる。これは、DIGS モデルから導かれた E_{HO} の値が、金属を接触させた際の SBH の値と一致しうることを示している。

UDM と DIGS はどちらも界面近傍の乱れによって発生するとされているが、両者の違いはピニング位置の決定方法にある。UDM では、半導体欠陥そのものの特有な準位に金属準位がピニングされるとしている。このため、UDM ではピニング位置に準位が表れるような状況でないと説明がつかない。一方、DIGS では欠陥によって結合が乱れるため、結合性軌道と反結合性軌道の重心となる sp^3 軌道のエネルギー位置に電荷中性準位が生じ金属準位がピニングされる、とするものである。このため、欠陥の発生位置や種類によらず、CNL の位置はほぼ一定になると考えられる。なお、MIGS の式を提案した Tersoff も、Harrison とともに MIGS では CNL が強束縛近似の sp^3 軌道のエネルギーで与えられるという提案

もしている [17]。このために、MIGS・DIGS が予想する CNL の位置は近いものになる。

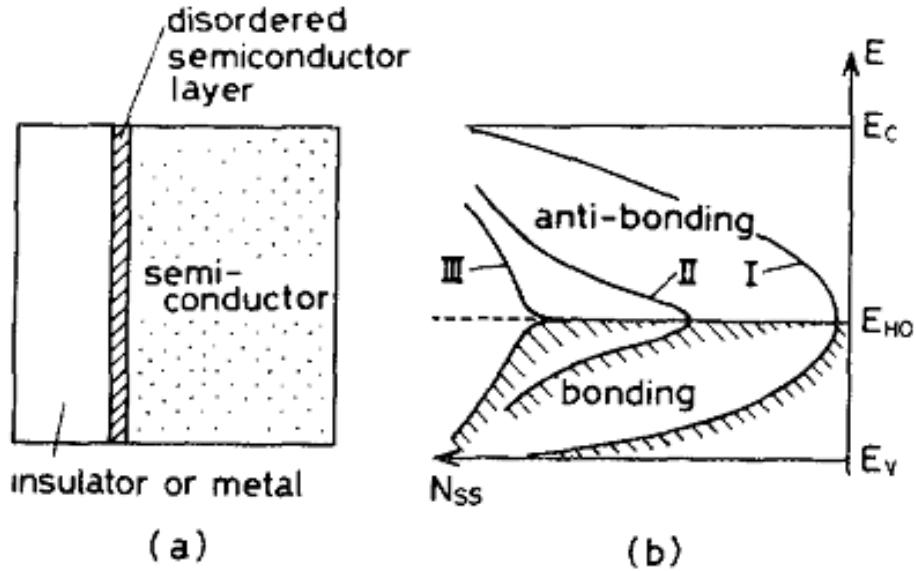


図 1.5: DIGS の概念図。(a) は半導体と金属(または絶縁体)との界面に乱れた半導体層が存在する様子を表わしている。(b) は半導体バンドギャップ間の状態密度を表わす。界面に乱れのない場合は I のような U 字型となり、乱れが生じた場合は II や III のように E_{HO} 付近でのみ状態密度が低くなる。[12] より引用。

1.3 界面乱れと SBH 変調に関する実験

ショットキーダイオードにおける電流 I と電圧 V の関係は整流方程式としてよく知られており、

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{eV}{nk_B T} \right) - 1 \right] \quad (1.7)$$

で表わされる。ここで、 I_0 はデバイスの逆方向飽和電流密度であり、 e は単位電荷、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

n は理想係数と呼ばれ、実験にて I-V 測定を行った際の理想的な SBH の値からのずれとして経験的に定義されるものである。 $n = 1$ のときの実験結果は理想的なショットキーバリアが形成されていると考えられ、通常 1 よりも大きい値をとることが多い。 n が 1 でない界面が存在すると言うことは、かけた電圧がそのままバリアを超える電流に反映しないことを意味する。この式の詳細は Appendix に載せる。乱れなどのない理想的なデバイス界面で電流特性は n の変化しない 1 つのショットキーバリアの高さ (SBH) で記述されるべきで

あり、理想係数が 1 に近いほど均一でよい界面が出来たものとみなしている。理想係数のずれの要因としては、界面欠陥を介したトンネル電流（非拡散型電流）などが考えられる。

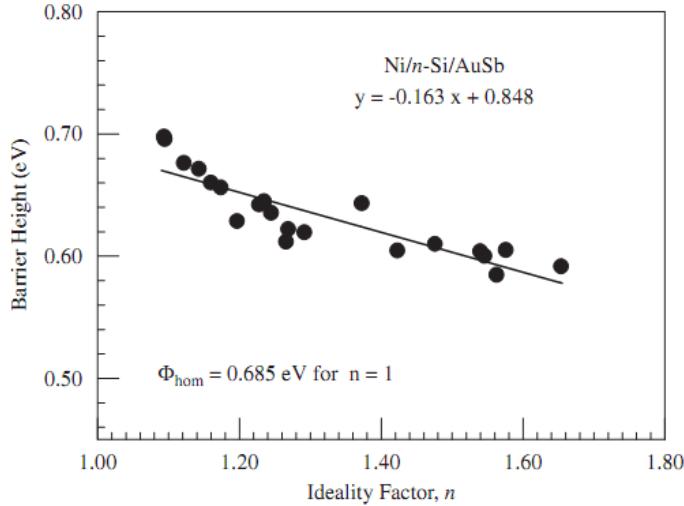


図 1.6: Güler らの実験による、Ni/n-Si 界面における SBH と理想係数 n の関係。
[18] より引用。

例えば、図 1.6 に示す Ni/n-Si 界面においては、 SBH_{φ_B} は理想係数 n を用いて線形の式で記述することができ、その式は

$$\varphi_B = -0.163n + 0.848 \quad (1.8)$$

で与えられるという報告がある [18]。ただし、上記の式での SBH_{φ_B} は n 型半導体に対するものであるので伝導帯下端から金属のフェルミエネルギーまでのエネルギー差となる。 n が 1 でない界面が発生していることが分かる。

また、図 1.7 に示す Pb/p-Si 界面においては、 SBH_{φ_B} は

$$\varphi_B = -0.360n + 1.117 \quad (1.9)$$

となり、Pb/SiO₂/p-Si 界面では

$$\varphi_B = -0.085n + 0.854 \quad (1.10)$$

となるとされている [19]。

しかし、金属種によっては線形にはならないものや変化が一様ではないものもあり、全ての金属/半導体界面について理想値からのずれが、どの種類の欠陥による影響なのかなどの詳細は判断することが出来ない。この点は、先述した DIGS に関しても同じである。

このように、乱れの度合いと SBH の値の関連性を探る現象論的な研究は数多くなされているが、そのミクロな起源に関しては未だに明らかでない点が多い。

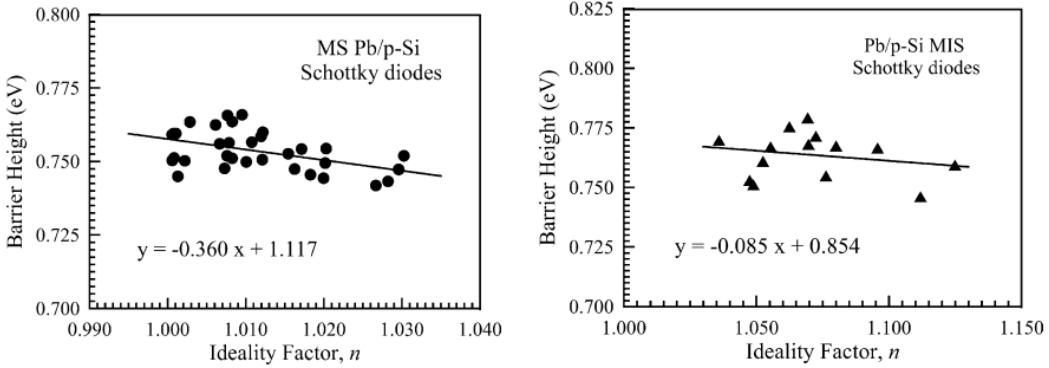


図 1.7: Aydina らの実験による、Pb/p-Si 界面における SBH と理想係数 n の関係。[19] より引用。

1.4 Ge 界面でのピニングとその乱れ

Ge は Si よりもキャリアの移動度が高く、次世代のデバイス材料として期待されているが、実用化に向けてはいくつかの課題がある。そのうちの 1 つが、非常に強いフェルミレベルピニングである。Ge 界面は、Si などと比べて非常にピニングが強く、金属種に依らずにフェルミエネルギー位置が Ge の価電子帯上端に固定されてしまう。図 1.8 と 1.9 に実験で得られた Ge 界面でのピニングの様子を載せる [20, 21]。Dimoulas ら [20] によれば、Ge のスロープパラメーターは $S = 0.05$ と求められ、バーディーン極限に非常に近い界面だということが分かる。また、金属のフェルミエネルギー位置が価電子帯上端に固定されてしまい SBH の変調が出来ないということは、n 型半導体にとって SBH が非常に高いまま固定されてしまうためデバイス動作の低電圧化に支障が出てしまう。逆に p 型半導体にとってはバリアが発生せずにオーミック接触になってしまい可能性があり、整流作用が得られない。

Ge 界面での強いピニングの原因については様々な説がある。Ge は元々の MIGS の理論においてもピニングしやすい界面だと考えられる。一方、UDM の観点からは原子空孔などの乱れに関する影響も指摘されている。図 1.10 に、Haesslein ら [22] によって観測された原子空孔によるアクセプター準位と、格子間 Ge 原子によるドナー準位の概略図を載せる。これによると、原子空孔による欠陥準位は価電子帯から 0.20eV 上であるとされている。なお、格子間 Ge 原子による欠陥準位が伝導帯付近に描かれているが、同論文中でこの準位は暫定的な準位であるとされている。

Ge の SBH をピニング位置から変化させようとする実験は、従来の Si と同じ手法が行われてきた。すなわち、酸化膜や異種原子偏析層を界面に形成することにより SBH を変調する方法である [23–26]。しかし、最近になって金属/Ge 界面に異種界面を挿入しなくてもピニング位置が変調する実験がいくつか観測された。そのうちの 1 つが、 $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}$ 界面である。図 1.11 に、Yamane ら [27] によって得られた $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}$ 界面の SBH と、他の金属/Ge 界面との比較を載せる。Yamane らによれば、 $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}$ 界面は他の金属/Ge 界面と比べ原

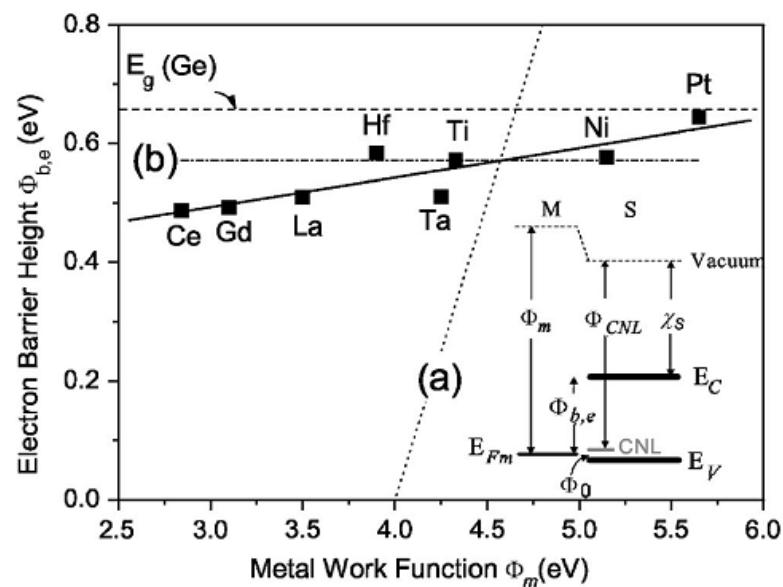


図 1.8: Dimoulas らによって得られた、金属と Ge を接触させた際のショットキーバリア位置の関係 [20]。電子に対する SBH 値となっている。

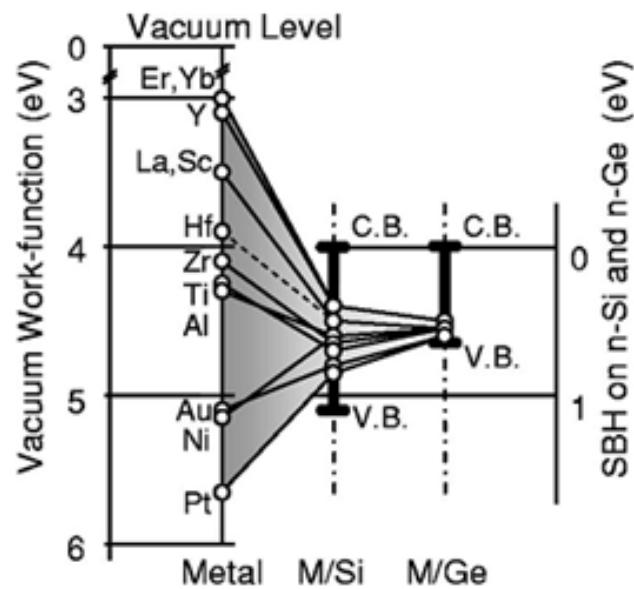


図 1.9: Nishimura らによって得られた、金属と Si・Ge を接触させた際のショットキーバリア位置 [21]。Ge では価電子帯上端にほぼ全てが集中している。

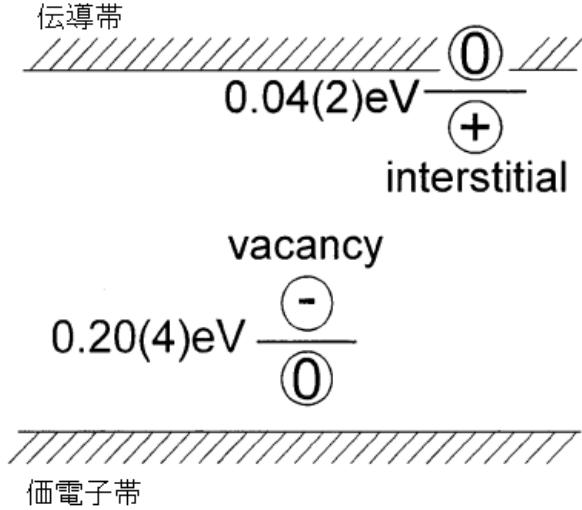


図 1.10: Haesslein らによる Ge 原子空孔と格子間 Ge 原子の準位の概略図 [22]。

子オーダーで整った界面が形成されるため、界面欠陥の有無がピニングに関わるのではないかと指摘されている。また、Sn/Ge 界面においても、図 1.12 の左に示すように、ピニングから外れる現象が Suzuki ら [28] によって確認された。Suzuki らによれば、図 1.12 の右に示すように、Sn/Ge 界面を室温で成長させた場合には SBH が価電子帯上端から 0.3eV 程度上がった位置に確認されるが、この界面をアニールすると他の金属と同じく価電子帯上端にフェルミエネルギーが確認される。このように、金属/Ge 界面においても強いピニングが起きていないと考えられる系は存在するが、ピニングが破れる理由は明らかとはなっていない。

1.5 研究目的

以上の背景のもとで、本論文では金属/半導体界面でのショットキーバリア (SB) に関する 2 つの研究を行う。第一は、界面の構造乱れと SB の関係を明らかにする研究である。SB は従来、半導体界面の電荷中性準位 (CNL) という仮想的な電子準位の概念によって理解・整理されてきた。そして、この準位を決める界面電子状態として、清浄界面の MIGS と乱雑界面の DIGS という全く異なる状態に基づくメカニズムが提案してきた。いずれの状態を考えても、求められた CNL はほぼ同じエネルギー位置を与えていたが、そもそも全く異なる状態であり、清浄界面に徐々に乱れが加わったら乱雑界面に滑らかに繋がるかは明らかでない。例えば、界面では統一欠陥モデル (UDM) が主張するように特定の欠陥が発生しやすいのかもしれないし、DIGS モデルが主張するようにダンギングボンドが多く発生するかもしれない。具体的な乱れが SB をどのように変化させるのかについては分かっていない点が多い。そこで本研究では、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用い

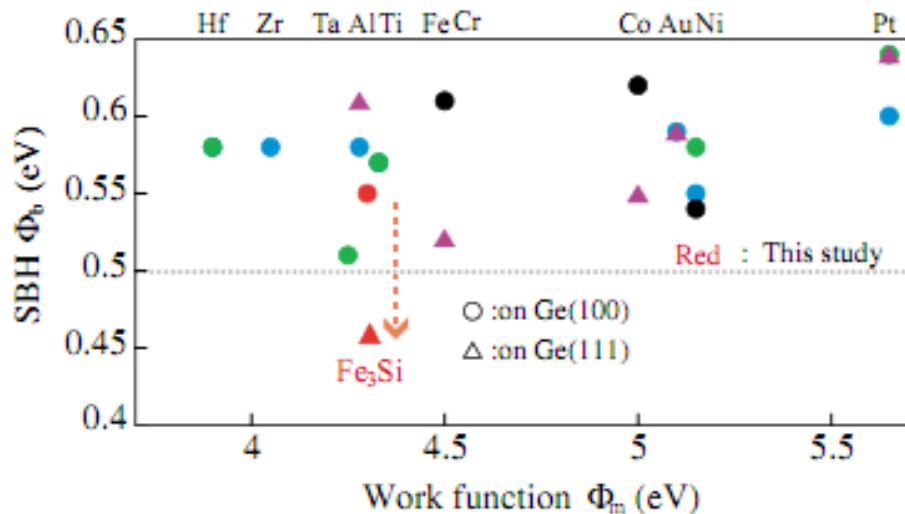


図 1.11: Yamane らによって得られた $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}$ 界面での SBH と他の金属/Ge 界面での SBH との比較 [27]。電子に対する SBH である。

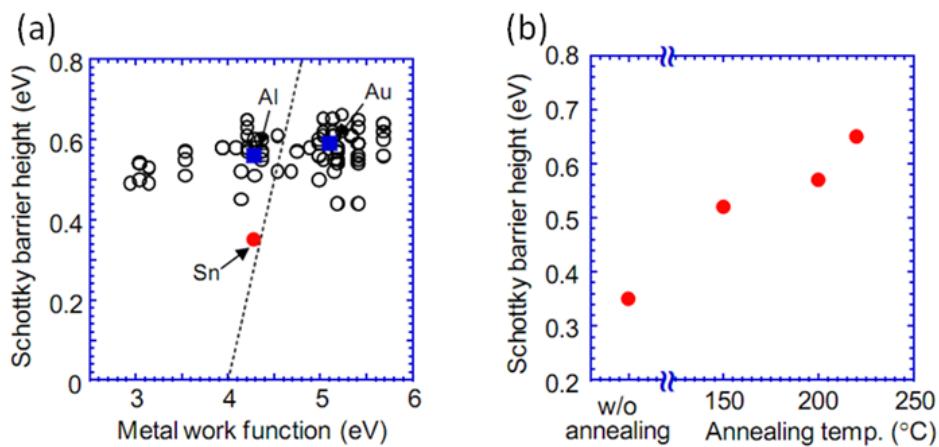


図 1.12: Suzuki らによる (a)Sn/Ge 界面での SBH と、(b) アニール温度による SBH の変化 [28]。電子に対する SBH である。

て、代表的な Au/Si 界面を中心に Al/Si 界面や Al/Ge 界面について、半導体側に様々な点欠陥が発生した場合に SB は清浄界面からどのように変化するか、また界面ではどのタイプの欠陥が発生しやすいかを明らかにする。

第二は、フェルミレベルピニングが破れる仕組みを明らかにする研究である。金属/Ge 界面においては、金属の種類に依らずに SB がほぼ一定となるというピニング現象が起こることが知られている。しかし、最近、 Fe_3Si シリサイドや Sn などを電極材料として用いた界面で、SB の値がピニング時の値からずれる現象が観測された。これらの実験では、ピニングからのずれと界面構造の関連性が指摘されているが、その原因の解明には至っていない。そもそも、CNL の考え方からすると、ピニング界面では金属種を変えても SB は変わらないはずなので、ピニングの破れを説明するには、新しい考え方（何故 CNL では駄目なのかの理由）が必要と思われる。そこで本研究では、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて、実験でピニングからのずれが確認された $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}(111)$ 界面と Sn/Ge 界面での SB を調べ、ピニングが破れた原因を明らかにする。 Fe_3Si は化合物金属であるため、乱れない清浄界面においても複数の界面構造が考えられる。そこで、様々な構造での SB の値を調べるとともに、どの界面構造が実現しやすいかを調べ、最近の実験結果と比較する。一方、Sn は半導体である $-\text{Sn}$ と金属である $-\text{Sn}$ といった多形を持つ。そこで、界面に $-\text{Sn}$ が存在する可能性を調べ、SB の値を検討する。

1.6 論文の構成

本論文は次のように構成される。まず 2 章において計算方法とモデルについて説明する。その後、3 章で Au/Si 界面を中心に典型的な金属を用いて金属/半導体界面における欠陥とショットキーバリア変調の関係について議論する。4 章では、最近実験でピニングから外れることが観測された $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}(111)$ 界面と Sn/Ge 界面について述べ、その原因を探る。最後に 5 章が本論文全体のまとめとなる。

第2章 計算方法とモデル

2.1 密度汎関数理論

物質は、相互作用している多数の粒子系から成り立っている。このような系を正確に記述するには、多体系の Schrödinger 方程式を解けばよい。しかし、電子系のみに話を限つたとしても、Schrödinger 方程式を厳密に解くことは非常に難しく、ここに物性を扱う上で大きな困難が生じる。この問題に対し、1920 年代に Tomas と Fermi は「原子における電子分布を近似するのに統計的な考え方方が使える」ことを示した。この時点では単なるモデルにすぎなかつたこの理論は、1964 年の Hohenberg と Kohn の論文により、このような計算が原理的に可能であることを示され、翌年の 1965 年に Kohn と Sham によって具体的な計算を行うための実用的な道具となつた。以下で、この密度汎関数理論と呼ばれる手法について説明する [29]。

2.1.1 Hohenberg-Kohn の定理

一般に N 電子系において、基底状態を決定するには全電子数 N と外部ポテンシャル $\nu(r)$ が決まればよい。だが、Hohenberg-Kohn の第一定理 [30] は、 N と $\nu(r)$ のかわりに電子密度 $\rho(r)$ を基本的な変数とするもので次のように表わされる。すなわち、電子密度 $\rho(r)$ から外部ポテンシャル $\nu(r)$ が決定され、さらに $\rho(r)$ から全電子数が決まるので、 $\rho(r)$ が与えられれば基底状態の波動関数や他のすべての電子的性質が定まることになる。ただし、 $\nu(r)$ は純粋な外部ポテンシャルである。

以下で、この Hohenberg-Kohn の第一定理を、背理法を用いて証明する。仮に、ある基底状態の電子密度に対して、対応する外部ポテンシャルが $\nu(r)$ と $\nu'(r)$ の 2 つあるとする。ここで、 $\nu(r) \neq \nu'(r)$ である。このとき、基底状態の密度分布が等しく、かつ、異なる外部ポテンシャルによって構成される 2 つのハミルトニアン \hat{H} と \hat{H}' が存在し、それに対応した 2 つの異なる基底状態の波動関数 Ψ と Ψ' が存在することになる。ここで、 Ψ' を H についての最小問題の試行関数とすると、そのエネルギーは Ψ のときよりも大きくなってしまうため

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [\nu(\mathbf{r}) - \nu'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.1)$$

となる。同様に Ψ を H' についての最小問題の試行関数とすると

$$\begin{aligned} E'_0 &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= E_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [\nu(\mathbf{r}) - \nu'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.2)$$

である。

式(2.1)と式(2.2)の和をとると、 $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$ となり矛盾する。従って、仮定の「ある基底状態の電子密度に対して、対応する外部ポテンシャルが2つある」が誤りであり、基底状態の電子密度が決まれば、対応する外場ポテンシャルが一意に決まることが分かる。

このようにして、 ρ から N と ν が決まり、したがって、運動エネルギー $T[\rho]$ 、ポテンシャルエネルギー $V[\rho]$ 、および全エネルギー $E[\rho]$ といった基底状態の全ての性質が決定される。これを系の全エネルギーに対し、 ρ に関する依存性を明示して書き表すと

$$E_\nu[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\nu(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \quad (2.3)$$

ここで、

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.4)$$

である。 V_{ne} は原子核-電子相互作用を、 V_{ee} は電子-電子相互作用を表わす。

次に、Hohenberg-Kohn の第二定理について説明する。第二定理はエネルギーについての変分原理を与えるものである。すなわち、密度試行関数 $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ が $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ かつ $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$ なら

$$E_0 \leq E_\nu[\tilde{\rho}] \quad (2.5)$$

である。ここで $E_\nu[\tilde{\rho}]$ は、式(2.3)のエネルギー汎関数である。

この定理の証明には Hohenberg-Kohn の第一定理を用いる。すなわち、 $\tilde{\rho}$ を基底状態とするような外部ポテンシャル \tilde{H} 、ハミルトニアン \tilde{H} 、波動関数 $\tilde{\Psi}$ が決定される。そして、与えられた外部ポテンシャル ν を持つ問題を解く場合、この $\tilde{\rho}$ を試行関数とすることができる。 ν に対応するハミルトニアンは \hat{H} であるので、

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(\mathbf{r})\nu(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\tilde{\rho}] = E_\nu[\tilde{\rho}] \geq E_\nu[\rho] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (2.6)$$

となる。

$E_\nu[\rho]$ が微分可能であるとして、式(2.5)の変分原理が要求するのは、基底状態の密度が次の停留条件を満たすことである。すなわち、

$$\delta \left\{ E_\nu[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0 \quad (2.7)$$

であり、これからさらに Euler-Lagrange の方程式

$$\mu = \frac{\delta E_\nu[\rho]}{\delta \rho} = \nu(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.8)$$

を得る。ここで、 μ は電子の化学ポテンシャルであり、また、Lagrange の未定乗数として、制限条件

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2.9)$$

に対応している。

2.1.2 Kohn-Sham 方程式

式 (2.8) において、 $F_{HK}[\rho]$ の厳密な形を知ることさえできれば、Lagrange の未定乗数 μ を求め、基底状態の電子密度を得ることができる。しかし、 $F_{HK}[\rho]$ の明示的な形を求めることは非常に困難である。これに関して、Thomas-Fermi モデル並びにその関連モデルは、直接的アプローチをとり、 $T[\rho]$ および $V_{ee}[\rho]$ に対する近似式をうまく単純化した。しかし、その近似は荒いものである上に、その近似の精度を上げることについてはほとんど不可能であった。これに対し、Kohn と Sham [31] は単純さを放棄するかわりに精度を上げる道を選び、運動エネルギー汎関数 $T[\rho]$ に対する間接的アプローチを創出した。これが Kohn-Sham 法であり、以下でこの手法を説明する。

Kohn と Sham が提案した内容は、運動エネルギーを同じ電子密度 ρ を与えるが相互作用のないハミルトニアンから導出される軌道を使って扱い、それを本当の運動エネルギーの主要項とみなすものである。そして、眞の運動エネルギーとのずれを相関項として別に取り扱う。実は、この考え方は、標準的な多体問題のアプローチに似ている。

ここで、相互作用のある N 体系の代わりに、相互作用のない N 体系 (参照系 S) を導入し、その波動関数から作られる密度は相互作用のある系の密度と等しくなるような外場 ν_s を導入する。つまり、

$$\hat{H}_s = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i \right) + \sum_i^N \nu_s(\mathbf{r}_i) \quad (2.10)$$

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N] \quad (2.11)$$

$$\hat{h}_s \phi_i = \left[-\frac{1}{2} \Delta + \nu_s(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.12)$$

$$\rho = \sum_i^N |\psi_i|^2 \quad (2.13)$$

Hohenberg-Kohn の第一定理により基底状態のエネルギーは密度 ρ にのみ依存することが示されたので、参照系 S の波動関数 Ψ_s でも相互作用のある N 体系のハミルトニアン \hat{H} の基底エネルギーを与えることができる。

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi_s | \hat{H} | \Psi_s \rangle \\ &= \langle \Psi_s | \hat{T} + \hat{U}_{ee} | \Psi_s \rangle + \int \rho(\mathbf{r})\nu(\mathbf{r}) \\ &= T_s[\rho] + U_s[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})\nu(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.14)$$

もちろん、真の波動関数 Ψ でも、

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U}_{ee} | \Psi \rangle + \int \rho(\mathbf{r})\nu(\mathbf{r}) \\ &= T[\rho] + [U] + \int \rho(\mathbf{r})\nu(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.15)$$

となる。2つの波動関数は同じ密度をとるので、

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 = \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (2.16)$$

となる。式(2.14)から式(2.15)を引くと

$$F[\rho] = T_s[\rho] + U_s[\rho] = T[\rho] + U[\rho] \quad (2.17)$$

が示される。これから分かるように、参照系 S の運動エネルギー $T_s[\rho]$ と真の運動エネルギー $T[\rho]$ は必ずしも等しくはない。しかし、その違いを $U_s[\rho]$ に押し込んでしまう。すなわち、

$$U_s[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + U[\rho] \quad (2.18)$$

である。こうすることで、基底エネルギーを表すのに相互作用のある N 体波動関数 Ψ の代わりに、より簡単な参照系の独立な波動関数 Ψ_s を近似なしに使うことができる。

さて、この参照系の波動関数を使うと基底エネルギーは

$$\begin{aligned} E_0 &= T_s[\rho] + U_s[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})\nu(\mathbf{r}) \\ &= \sum_i^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \psi_i \right\rangle + U_s[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})\nu(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.19)$$

と書ける。電子密度は式 (2.13) で定義されており、このエネルギー汎関数の最小値を求めるための変分検索は、それぞれ規格直交化されている軌道 $\{\psi_i\}$ からなる関数空間内の検索で達成される。このとき、Hohenberg-Kohn の第二定理は、各軌道 $\{\psi_i\}$ に規格直交条件を課して $\{\psi_i^*\}$ で変分をとることにより、

$$\delta \left\{ E_0[\rho] - \sum_{ij}^N \epsilon_{ij} \left(\int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right) \right\} = \sum_i^N \left(\frac{\delta E_0}{\delta \rho} - \sum_j \epsilon_{ij} \psi_j \right) \delta \psi_i^* = 0 \quad (2.20)$$

と表わされる。各軌道は直交しているので軌道の変分は互いに独立であり、上式が成り立つためには

$$\frac{\delta E_0[\rho]}{\delta \psi_i^*} - \sum_j \epsilon_{ij} \psi_j = 0 \quad (2.21)$$

であることが要求される。この式と式 (2.19) により、

$$\hat{h}_{\text{eff}} \psi_i = \left(-\frac{1}{2} \Delta + \frac{\delta U_s[\rho]}{\delta \rho} + \nu(\mathbf{r}) \right) \psi_i = \sum_j \epsilon_{ij} \psi_j \quad (2.22)$$

となる。ここで、1 電子ハミルトニアン \hat{h}_{eff} はエルミート演算子であるので、適当なユニタリ変換を行い方程式を対角化して表示する。これにより、次の Kohn-Sham 方程式が導かれる。

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{\delta U_s[\rho]}{\delta \rho} + \nu(\mathbf{r}) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.23)$$

$$\nu_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta U_s[\rho]}{\delta \rho} + \nu(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.25)$$

この式 (2.23) を解けば、式 (2.25) から電子密度が求まり、基底エネルギーを得ることができる。しかし、KS 有効ポテンシャル ν_{eff} 内の U_s の具体的な形が分かっていない。今、 U_s は電子の相互作用の項だから、古典的クーロン相互作用と、運動エネルギー補正や交換相互作用からなる非古典的エネルギーに分離すれば、

$$U_s[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{\text{ex-corr}}(\rho) \quad (2.26)$$

$$\frac{\delta U_s[\rho]}{\delta \rho} = \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \nu_{\text{ex-corr}}(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

となる。ここで、 $E_{\text{ex-corr}}[\rho]$ は交換-相関エネルギーと呼ばれ、

$$\nu_{\text{ex-corr}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{ex-corr}}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.28)$$

で定義される。また、 $\nu_{\text{ex-corr}}$ は交換-相關ポテンシャルと呼ばれる。

Kohn-Sham 方程式は運動エネルギー $T[\rho]$ を簡単に扱うため、相互作用のない参照系 S を導入することによって「多体系」を「多数の一電子系」とした。これにより、 $T[\rho]$ の主要項である $T_s[\rho]$ を、間接的ではあるが近似なしに扱うことができる。その一方、精度が上がったことの代償として、 N 個の軌道が導入され、解くべき方程式が N 個になってしまっている。しかし、 $T[\rho]$ と $T_s[\rho]$ の差が押し込まれた交換相關項 $E_{\text{ex-corr}}[\rho]$ の形さえ分かてしまえば、原理的に一切の近似なしに基底電子状態を求めることができる。

この交換相關項を決定することは困難を極め、まさに多体電子論の主要テーマであると言える。これを実際に計算する場合、電荷密度をフェルミ波長以下で局所的に一様な電子ガスと考え、展開して ρ の関数項までを利用する LDA(Local Density Approximation : 局所密度近似) や、この近似にさらに電荷密度の勾配効果を導入するために ρ の一次微分項までを利用する GGA(Generalized Gradient Approximation : 一般化勾配近似) などの近似が用いられる。本研究では、GGA を用いて計算を行っている。

2.2 擬ポテンシャル

本節では、Kohn-Sham 方程式の有効ポテンシャル内の外場 $\nu(\mathbf{r})$ (式 (2.24) の右辺第二項)について議論する。この外場は原子核からのクーロンポテンシャルであるが、原子核からの外場をそのまま取り扱うのは内殻電子の存在のために効率が悪い。何故なら Kohn-Sham 方程式を解く際に多くの場合性格の良い平面波基底を用いて展開するわけだが、内殻電子は原子核の周りに強く局在するため、平面波基底で記述するためには基底数を高エネルギー側まで多くとる必要があるからである。しかし、物性で論じられるエネルギーの範囲で重要な役割をするのは価電子であり、原子核に強く束縛されている内殻電子は殆ど寄与することがない。そのため、計算時間の短縮として、内殻電子の影響を原子核からのポテンシャルに組み込んでしまいイオン化してしまうことで、内殻電子を計算せずに価電子のみの状態を計算することが考えられる。内殻電子による遮蔽(反発)が起きるため、価電子が感じる原子核からのポテンシャルは減少する。また、内殻電子は原子核の近くに局在するため、価電子はこの状態と直交するという理由による反発も受け、原子核の中心付近には確率振幅を持ちずらい。このような、内殻電子の特性をポテンシャルに組み込むことにより計算を簡単化する手法を擬ポテンシャル法と呼ぶ。

2.2.1 ノルム保存型擬ポテンシャル

ノルム保存型擬ポテンシャルは、1979 年に Hamann ら [32] によって考案された第一原理擬ポテンシャルで、切断半径内の電子の擬波動関数のノルムが真の波動関数と一致するという条件のもとに作られたポテンシャルである。これにより切断半径内にある価電子が作る静電的ポテンシャルを正しく与えることでき、また擬波動関数の切断半径での対数微分と真の波動関数の対数微分の値、及びそのエネルギー依存性がエネルギーの一次の項まで一致

する。その結果、孤立した原子について作られたにもかかわらず分子や固体に精度よく適用することができるポテンシャル、つまり原子の結合状態などに依存しない transferability の良いポテンシャルの作成が期待できるのである。以下、これについて作成方法を説明する。

1. 動径方向に節を持たず外殻領域 ($r > r_c$) では孤立原子の正しい波動関数と一致するように波動関数の形を決める。この波動関数を擬波動関数という。
2. $r < r_c$ では擬波動関数は節を持たず、さらにノルム

$$\int_0^{r_c} R_l^2(r) r^2 dr \quad (2.29)$$

が正しい波動関数のそれと一致するようにする（ノルム保存の条件）。但し、 $R_l(r)$ は動径方向の波動関数である。

3. $r = r_c$ で擬波動関数の対数微分は正しい波動関数のそれと一致するようにする。この条件により、後で示すように擬ポテンシャルは外から見ると、本当のポテンシャルと同じ散乱的性質を持つことができるようになり、原子の周りの環境に依存しにくい transferability の良いポテンシャルとなる。
4. 次にその擬波動関数が孤立原子の価電子状態の固有エネルギーを正しく与えるように擬ポテンシャル V_l^{ps} を定める。つまり Schrödinger 方程式で波動関数を与えてポテンシャルを決める。 V_l^{ps} は方位量子数 l に依存する。 $r > r_c$ では V_l^{ps} は孤立原子のポテンシャルと完全に一致している。
5. こうして作られた V_l^{ps} から価電子同士によるクーロンポテンシャル、交換 - 相関ポテンシャルを引き去り、内殻電子による、擬ポテンシャル $V_l^{ps:ion}$ を作る。

上で説明したイオンのノルム保存型擬ポテンシャルは

$$V^{ps:ion} = V_{\text{local}}(r) + \sum_l |Y_{lm}\rangle V_{NL}^l(r) \langle Y_{NL}^l(r)| \quad (2.30)$$

と書かれる。右辺第一項の $V_{\text{local}}(r)$ はイオンの中心からの距離 $r = |\mathbf{r}|$ からの距離によってのみ決まり、角運動量に依存しない局所ポテンシャル、第二項は角運動量成分に依存する非局所ポテンシャルである。このような非局所ポテンシャルは計算量が多くなるため近似的に分離型ポテンシャル

$$V^{ps:ion} = V_{\text{local}}(r) + \sum_l \frac{|V_{NL}^l \psi_{lm}^{pw}\rangle \langle V_{NL}^l \psi_{lm}^{pw}|}{\langle \psi_{lm}^{pw} | V_{NL}^l | \psi_{lm}^{pw} \rangle} \quad (2.31)$$

に書き換えることが多い。 $\psi_{lm}^{pw}(r)$ は角運動量成分 (l, m) を持った孤立原子の擬波動関数である。したがってこの擬ポテンシャルを固体の中に置いたとき、電子は原子の周りではなくも孤立原子のポテンシャルを感じ散乱されることになる。ここでノルム保存の意味に

について考える。波動関数を $\phi = R_l Y_{lm}$ とし、そのエネルギー微分を $\dot{\phi} = d\phi/dE$ と書く。その満たすべき式は、

$$\begin{aligned}(H - E)\phi &= 0 \\ (H - E)\dot{\phi} &= \phi\end{aligned}\tag{2.32}$$

である。 $r < r_c$ における積分（ノルム）についてはグリーンの定理を用いて、

$$\begin{aligned}\int_0^{r_c} R_l^2 r^2 dr &= \int_{|\mathbf{r}| < r_c} \phi^*(H - E)\dot{\phi} d\mathbf{r} \\ &= \int_{|\mathbf{r}| < r_c} \dot{\phi}(H - E)\phi^* d\mathbf{r} - \frac{\hbar^2}{2m} \int_{|\mathbf{r}| = r_c} (\phi^* \nabla \dot{\phi} - \dot{\phi} \nabla \phi^*) d\mathbf{S} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} r_c^2 \left[R \frac{d\dot{R}}{dr} - \dot{R} \frac{dR}{dr} \right]_{r_c} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} r_c^2 R(r_c)^2 \frac{d}{dE} \left(\frac{1}{R} \frac{dR}{dr} \right)_{r_c}\end{aligned}\tag{2.33}$$

となる。このことは $r < r_c$ におけるノルム保存の条件は、 r_c における対数微分のエネルギー微分が正しく再現されているのと同値であることを示している。言い換えれば、散乱で重要な位相のずれがエネルギーの1次の範囲で正しく記述されていることになる。

2.2.2 ウルトラソフト型擬ポテンシャル

本研究では、Vanderbilt [35] によって提案された非ノルム保存型ウルトラソフト擬ポテンシャルを用いた。このポテンシャルは、内殻領域のノルム保存条件を満たさなくともよいため、カットオフ半径 r_c の上限に原理的な制限がなくなる。そのため、非常に滑らかな擬ポテンシャルを得ることができる。このポテンシャルでは、擬波動関数 ϕ_i と局所ポテンシャル V_{loc} に対して次の条件が課せられる。

$$\phi_i(r) = \psi_i(r), r \geq r_c\tag{2.34}$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \phi_i|_{r=r_c} = \frac{\partial}{\partial r} \psi_i|_{r=r_c}\tag{2.35}$$

$$V_{loc}(r) = V_{AE}(r), r \geq r_c\tag{2.36}$$

ここで、 ψ_i, V_{AE} は真の波動関数とポテンシャルである。

与えられた擬波動関数 ϕ_i が Kohn-Sham 方程式の解となるように、非局所ポテンシャルを構成する。そのために原子の内殻領域で有限な関数

$$|\chi_i\rangle = (\epsilon_i - T - V_{loc}) |\phi_i\rangle\tag{2.37}$$

を定義する。更に、擬波動関数に双対なベクトルとして

$$|\beta_i\rangle = \sum_j |\chi_j\rangle (B^{-1})_{ji}, B_{ij} = \langle \phi_i \| \chi_j \rangle \quad (2.38)$$

をとる。このベクトルを用いて、一般化された非局所ポテンシャル

$$V_{nl} = \sum B_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (2.39)$$

を定義する。 V_{nl} は一般にはエルミート性の条件

$$B_{ij} - B_{ji}^* = (\epsilon_i \epsilon_j) Q_{ij} = 0 \quad (2.40)$$

を満たさない。しかし、

$$Q_{ij} = \int_0^{r_c} Q_{ij}(r) dr \quad (2.41)$$

$$Q_{ij}(r) = \psi_i^*(r)\psi_j(r) - \phi_i^*(r)\psi_j(r) \quad (2.42)$$

となっており、ノルム保存条件 $Q_{ij} = 0$ を課す事でポテンシャルはエルミートになり、一般化された分離型ポテンシャルが得られる。一方ノルム保存の条件を破る $Q_{ij} \neq 0$ の場合には、 V_{nl} を次のように変更すればポテンシャルはエルミートになる。

$$V_{nl} = \sum_{ij} (B_{ij} + \epsilon_j Q_{ij}) |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (2.43)$$

ただし、この場合には規格化条件を次のように変更しなければならない。

$$\langle \phi_j | S | \phi_i \rangle = \delta_{ij}, S = a + \sum_{ij} Q_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (2.44)$$

このとき、擬波動関数の満たす Kohn-Sham 方程式は次のようになる。

$$(T + V_{loc} + V_{nl}) |\phi_i\rangle = \epsilon_i S |\phi_i\rangle \quad (2.45)$$

この式が非ノルム保存擬ポテンシャルに対する Kohn-Sham 方程式である。

2.3 バルク計算による計算精度の確認

本節では、本研究の計算に用いた擬ポテンシャルでバルクの電子状態の計算を行い、その精度を確認する。なお、計算に用いたポテンシャルは全て、交換・相関相互作用として GGA 法で作成したウルトラソフト擬ポテンシャルである。以下に本研究の核となる Si バルク、Au バルクの計算チェック結果を述べる。

2.3.1 Si バルク

Si バルク構造は、図 2.1 に示すようなダイヤモンド構造をしている。この最少ユニットセルは図 2.2 の構造をしており、ユニットセルの中には Si 原子が 2 つ含まれている。この最小ユニットセルの単位格子ベクトルはデカルト座標で

$$\mathbf{a}_1 = (0.5, 0.5, 0.0) \times a \quad (2.46)$$

$$\mathbf{a}_2 = (0.5, 0.0, 0.5) \times a \quad (2.47)$$

$$\mathbf{a}_3 = (0.0, 0.5, 0.5) \times a \quad (2.48)$$

と書くことができる。ここで、 a は格子定数を表す。この単位ベクトルを基底に取ると、ユニットセル内の 2 つの原子はそれぞれ、

Si 原子 (0.000 0.000 0.000)

Si 原子 (0.250 0.250 0.250)

に位置している。精度チェックのために、Si バルクでの全エネルギーの格子定数依存性とバルクでのバンド構造を確認した。

図 2.3 は、最小ユニットセルの全エネルギーを格子定数 a の関数としてプロットしたものである。得られたデータより、格子定数は 10.31[a.u.] となった。これは、実験値の 10.25[a.u.] から約 0.6 % の誤差を持っている [36]。

図 2.4 は、格子定数 a を 10.31[a.u.] としたときのバンド構造である。0[eV] 周りのバンドギャップは、価電子帯の Γ 点上端と X 点近くの伝導帯下端の間でつくられていて、その値は約 0.56[eV] となっている。Si のバンドギャップの実験値は約 1.1[eV] であり、計算された値はこれの約半分程度である [36]。これは、LDA や GGA 法を用いた際に、 N 個の基底状態から $N+1$ 個に電子数が変化したときの交換-相関部分のエネルギーの飛びが主要な原因であるとされている。しかし、本研究では界面層の構造が金属層の E_F を相対的にどのように変調するのか(つまり相対値)を調べることができればよいので、GGA 法でも十分正しい結果を与えるものと考えられる。実際、LDA,GGA でも占有最高順位の位置は正確値に近いことが、いくつかの GW 計算で確かめられている。

2.3.2 Au バルク

Au は図 2.5 に示すように面心立方格子の構造をとる。面心立方格子の最少ユニットセルは図 2.6 のような構造となり、ユニットセル内に原子は 1 個である。Si バルクの場合と同様に、全エネルギーの格子定数依存性を図 2.7 に示す。Au は $a = 7.878$ [a.u.] が最も安定という結果となった。実験値は 7.69[a.u.] であり、2 % 程度の誤差を持っている [37]。

図 2.8 は Au のバンド構造である。Au はフェルミエネルギー E_F を $6s$ 軌道の作るバンドが横切っており、その下の -2[eV] から -7[eV] に $5d$ 軌道が作る平坦な電子に占有されたバン

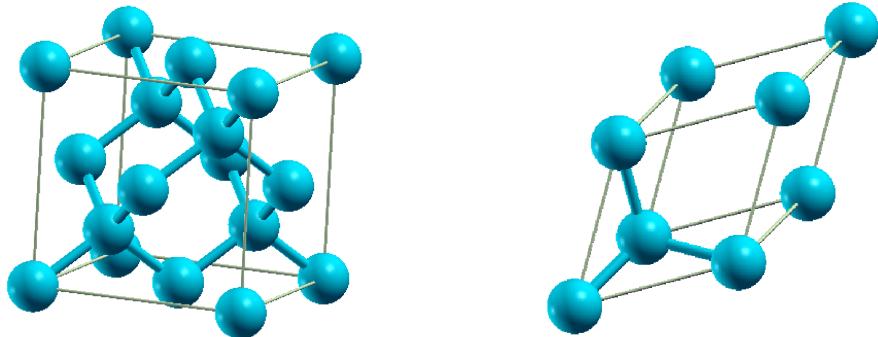


図 2.1: Si バルクの結晶構造。

図 2.2: Si の最小ユニットセル。

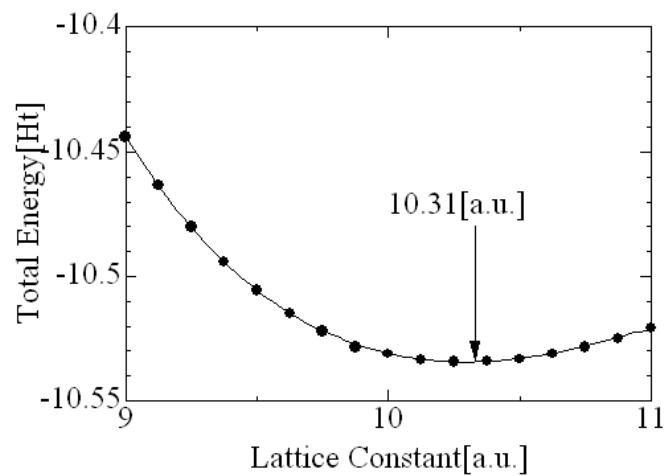


図 2.3: 計算によって得られた Si バルクの全エネルギーの格子定数依存性。矢印で示した 10.31[a.u.] が計算で求められた格子定数である。格子定数の実験値は 10.25[a.u.] であり、約 0.6% の誤差を持っている。

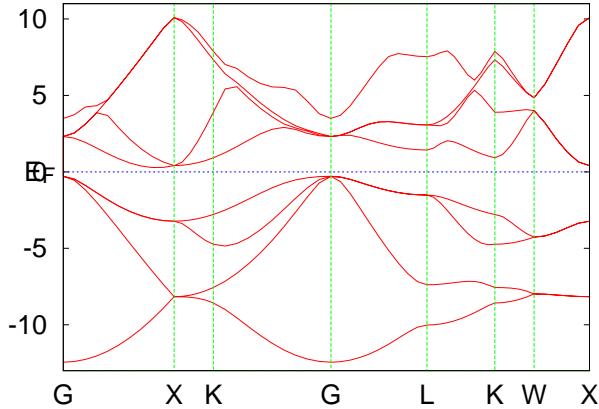


図 2.4: 計算によって得られたバルク Si のバンド構造。Si の格子定数には、計算で求められた $10.31[\text{a.u.}]$ を用いている。バンドギャップの値は $0.55[\text{eV}]$ と求められ、実験値である $1.1[\text{eV}]$ の約半分となる。これは密度汎関数理論がバンドギャップを正確に導出できないことに起因する。

ドが見える。これより、Au は E_F 以下で状態密度が高く、自由電子的にふるまう電子は $6s$ 軌道を占有している電子であることが分かる。

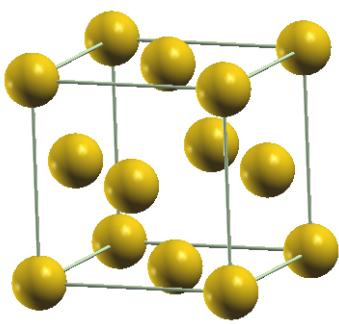


図 2.5: Au バルクの結晶構造。

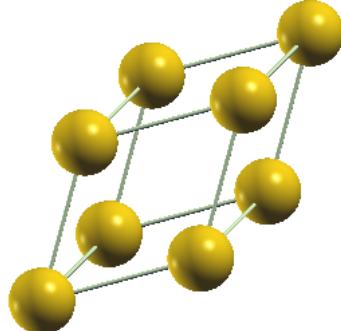


図 2.6: Au の最小ユニットセル。

2.4 計算モデルと SBH の評価方法

今回の計算では、図 2.9 のような超格子膜を用いて、金属/半導体の乱れた界面を再現する。いずれも Si バルクは (111) の界面方位を用い、最安定な金属/Si 界面の構造を求めたうえで、その構造をもとに Si の界面近傍に構造乱れを形成し、金属/Si 亂雑界面/Si 構造を形成した。

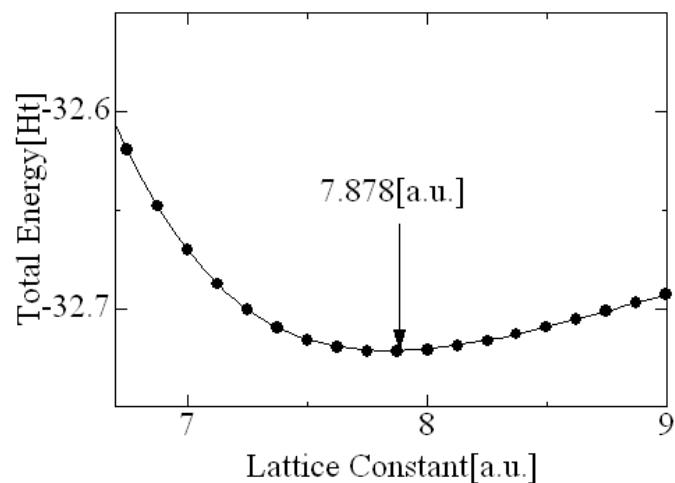


図 2.7: 計算によって得られた Au バルクの全エネルギーの格子定数依存性。矢印で記した 7.878[a.u.] が、今回の計算で得られた格子定数である。実験値は 7.69[a.u.] であり、約 2% 程度の誤差を持っている [37]。

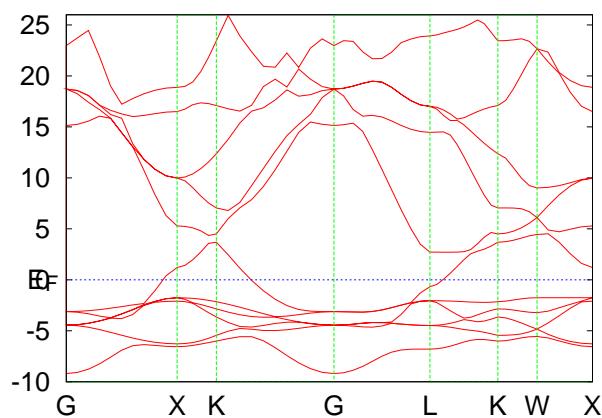


図 2.8: 計算によって得られたバルク Au のバンド構造。Au の格子定数には、計算で求められた 7.878[a.u.] を用いている。自由電子としてふるまう電子はフェルミエネルギー E_F を横切っている $6s$ 軌道を占有している電子である。

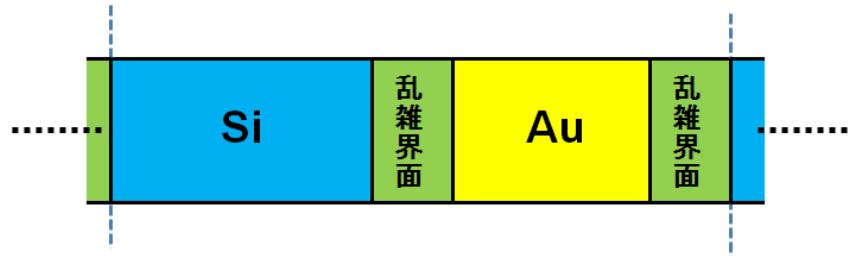


図 2.9: 計算に用いた Au/Si 超格子膜モデルの概略図。対称性を保つため、ユニットセル内に 2 つ界面が存在するが、鏡面対象の界面を作る。

2.4.1 金属/Si 界面モデル

清浄な Si(111) 表面の最安定構造は (7×7) である。この表面に 1 原子層 (1ML) 以下の金属原子が吸着すると、表面は被覆率に依存して $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ などの様々な周期構造を見せる。1ML 以上金属が積層すると界面はほぼ (1×1) に近くなる。一方金属表面は Si 格子との不整合等が理由で、一般にはアモルファス的な乱雫な構造となるが、積層膜厚が大きくなるにつれて、表面は金属の表面構造を示すようになる。Au/Si 界面では、種々の乱れた界面構造に対しての SBH の変調を調べることが目的であるので、単位格子が小さくともその違いは定性的に見ることができると考え、 (2×1) と (2×2) の単位格子を用いた。Si と Au は格子定数が異なるため、 (2×1) や (2×2) のユニットセル内でどのように金属層を形成するかを決定する必要がある。なお、簡単のため、 (1×1) ユニットセルでの構造を基準とし、これを 2 つ並べたものとして (2×1) を、4 つ並べたものとして (2×2) のユニットセルを用いる。

2.4.2 金属/Si 界面構造の決定

図 2.10 に Si(111) 表面の模式図を示す。灰色の丸は、最表面の Si 原子を表わしている。Si(111) 表面での吸着サイトは、その対称性から T1・T4・H3 と呼ばれ、対称性から金属原子はこのいずれかのサイトに着くことが知られている。そこで、1ML、2ML、3ML の場合における Au 原子の吸着サイト、および Si(111) ユニットセルを用いた時の金属バルクのエネルギーから、安定な Au/Si 界面構造を決定し、以降の計算モデルに適用した。

計算の結果を表 2.1 に示す。1 層目は H3 サイトに吸着するのが安定である。次に、1 層目を H3 サイトに吸着させた上で 2 層目を各サイトに吸着させた結果、T4 が安定となった。同じく 3 層目を吸着させたところ、H3 サイトで安定であった。つまり、Au は一層目から順に、H3 T4 H3 ... となる (hcp) 構造が安定な構造であることが分かった。この界面構造を、以降研究におけるベースの構造とした。実際の計算では、図 2.9 の超格子膜の z 方向の長さは最適化して求めた。つまり、金属相は柔らかいためバルクから一様に歪むことになるが、その歪みは最適化した。

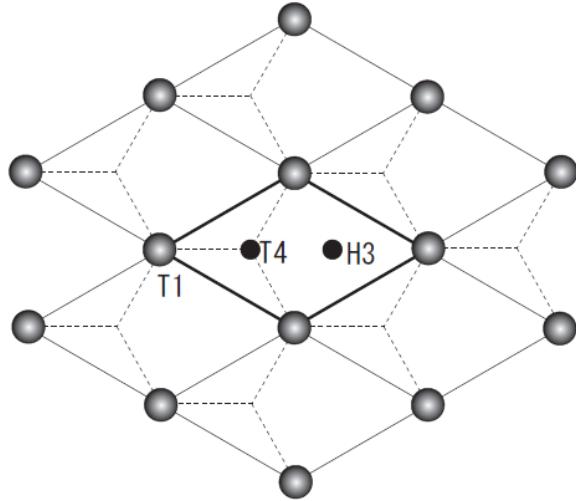


図 2.10: Si(111) 表面を (111) 方向から見た図。灰色の丸は最表面の Si 原子を表わしている。

表 2.1: 計算された Au 吸着時の系の全エネルギー [単位は Ht]。下線が引かれた値が最もエネルギーの低い安定構造となる。これより、Si(111) 表面には、
H3 T4 H3 ...の順で Au が吸着する。

吸着サイト	1ML の時	2ML の時	3ML の時
T1	-56.732	-89.510	-122.236
T4	-56.814	<u>-89.516</u>	
H3	<u>-56.815</u>	-89.488	<u>-122.232</u>

2.4.3 SBH の評価方法

SBH は、金属の E_F と半導体の伝導帯（または価電子帯）とのエネルギー差であるが、この値を LDOS 等を使った界面だけの第一原理計算で直接求めることは難しい。そこで、図 2.11 に示すような評価方法を用いる。まず、Si バルク、金属バルク、評価したい系の超格子膜モデルの 3 つの系の電子状態計算をそれぞれ行う。金属バルクの計算結果より、局所ポテンシャルの平均値から E_F までのエネルギー差 ϵ_A を求める。同様に Si バルクの計算結果より、局所ポテンシャルの平均値から価電子帯上端までのエネルギー差 ϵ_B を求める。超格子膜モデルでの計算結果では、Si 側と金属側とを分け、両者のそれぞれの領域での局所ポテンシャルの平均値を求め、その差 ΔV を得る。以上の値を用いて、SBH は

$$\Phi_{\text{SBH}} = \epsilon_A - \epsilon_B + \Delta V \quad (2.49)$$

と表わされる。密度汎関数理論では、原理的に密度は正確に求まるが、局所ポテンシャルは密度で決まるので、 ΔV には原理的な誤差がない。ちなみに、超格子膜の計算からは無限に各層を厚くしないと、 ϵ_A, ϵ_B の近い値は出ても、正確な ϵ_A, ϵ_B の位置は求まらない。そのために、この方法が用いられる。

しかし、局所ポテンシャルは計算する系に真空層が存在すると、2つの表面間で電荷が移動して真空層内に傾きが生じることがある。これは、現実の半無限に大きい系では起こらないことである上、局所ポテンシャルの平均値を求める際には障害となるため、2つの界面を対称に配置した真空層が不要な超格子膜モデルを用いる。なお、金属バルクの計算は、Si(1 × 1) のユニットセル上に配置した金属バルクでの局所ポテンシャルと E_F の差を用いている。

図 2.12 は、Au/Si 単純界面の計算を行った結果得られた局所ポテンシャルである。赤の波線が局所ポテンシャルの平均値のイメージであり、Si 側と Au 側の 2 本の線の高さの差が ΔV となる。

計算時間の短縮のため、Si 層はできるだけ薄く、かつ SBH の評価が行える厚さに調整している。しかし、乱れ形成によって、Si 内部の電子状態が大きく変わってしまう場合には、SBH の評価を正しく行えるよう層の厚さを厚くしている。例として、図 2.13 は、Si 格子間に更に Si 原子を加えた際の局所ポテンシャルの図である。Si 原子は界面から 2 層目に加えており、その影響で周辺の電子状態が変動する。その結果、平均値を求めるのに用いる Si 層中心部でも、局所ポテンシャルが大きく変動しており、平均値を正しく求めることができなくなってしまっている。このような場合には、中心部の Si 層を厚くして再び計算を行っている。

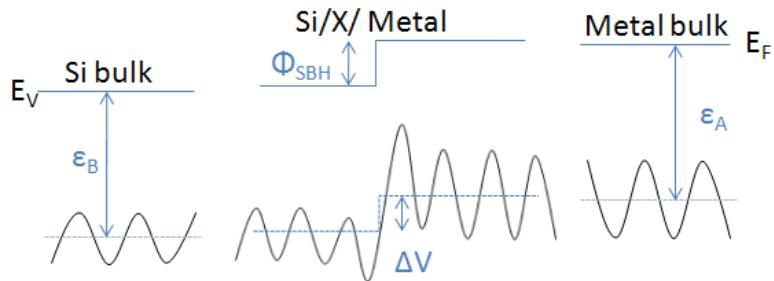


図 2.11: SBH の求め方の概略図。左が Si バルク、中央が超格子膜 (X は乱雑界面)、右が金属バルクになる。波線は局所ポテンシャルを表わしており、波線中の直線は局所ポテンシャルの平均値を表わす。 ΔV は、超格子膜構造での半導体と金属の局所ポテンシャルの差、 ϵ_A は金属バルクでの局所ポテンシャルとフェルミエネルギー E_F とのエネルギー差、 ϵ_B は半導体バルクでの局所ポテンシャルと価電子帯上端のエネルギーとの差であり、これらの値からショットキーバリアの値 $\Phi_{SBH} = \epsilon_A - \epsilon_B + \Delta V$ を求める。

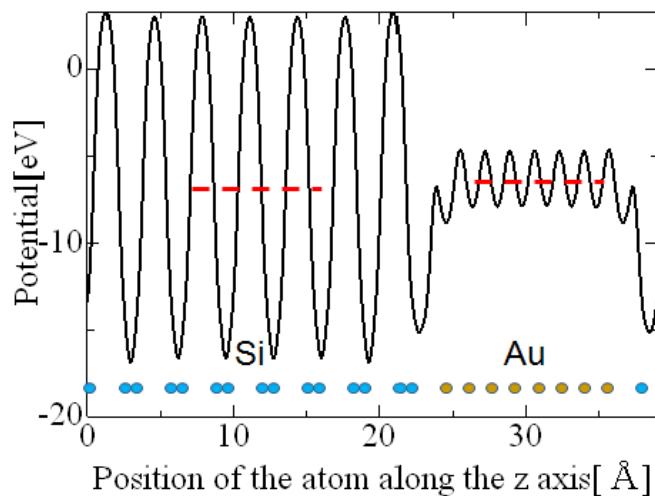


図 2.12: 超格子膜構造で計算した局所ポテンシャルの例。横軸は超格子膜構造における長軸方向の位置をあらわしており、青丸は Si 原子が、黄丸は Au 原子が存在する位置を表わす。Si 層と Au 層のそれぞれの局所ポテンシャルの平均値イメージを赤の破線で表わしており、この 2 つのエネルギー差が式 (2.49) における ΔV となる。

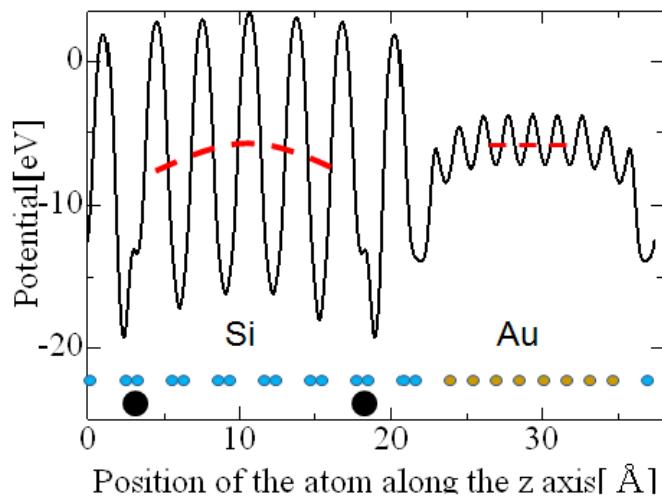


図 2.13: 電子状態が大きく変わりバルク Si 層での局所ポテンシャルの平均値がしつかりと求められない場合。下の大きい黒丸が挿入 Si を表わす。赤の破線が局所ポテンシャルの平均値イメージであり、平均値が求められなくなっている。

第3章 金属/半導体界面の乱れとショットキーバリア

序章で述べたように、金属/半導体界面の原子構造と電子状態に関する研究は半導体トランジスタの発明以来ずっと続けられてきている。この章では半導体基板として広く扱われている Si と Ge を用いた、金属/半導体界面の構造乱れとショットキーバリアの関係を議論する。

3.1 半導体の点欠陥

Si は現在人類が作ることのできる、最も純度の高い材料の 1 つであり、半導体材料として用いられる高純度のシリコンウェハーはイレブンナイン (99.999999999%) と呼ばれるような純度を持つ。このような物質を用いて作成されたデバイスでも加工過程などで欠陥が形成されるのを避けることは不可能であり、実際のデバイスには様々な乱れが生じる。そもそも、伝導性を高めるために注入されるリンやホウ素などの不純物なども欠陥形成の原因となり得る。また、デバイス作成時の表面・界面の形成、加工過程での熱や応力など、デバイスの完成までに欠陥が生じる理由は様々である。

本章では金属/半導体界面に乱れとして、原子空孔、格子間半導体原子、金属置換原子、格子間金属原子の 4 つの点欠陥が半導体側に形成した場合を考える。半導体原子としては Si と Ge を、金属原子としては Au と Al を用い、主に Au/Si 界面について議論を行う。図 3.1 に Au/Si 界面で用いる 4 つの点欠陥のモデル図を載せる。Au/Si 界面においては、原子空孔と格子間 Si 原子は半導体原子由来の欠陥であり、Au 原子置換と格子間 Au 原子は電極金属原子由来の欠陥である。これら点欠陥は、転位などのマクロ欠陥と異なり、構造的に最もシンプルなものであるため、形成されやすいものと考えられている [4]。

3.2 目的

密度汎関数理論を基にした第一原理計算を用いて、金属/Si 界面に様々な乱れを形成し、乱れによる界面電子状態や SBH の変化を調べることで界面ではどのような乱れが発生しやすいか、図 3.2 に示すように、その乱れは清浄界面の MIGS や CNL、SBH をどのように変調させるかを明らかにする。CNL や SBH の変化を検討し、各乱れによってどのような変化が起こっているのかを解明していく。

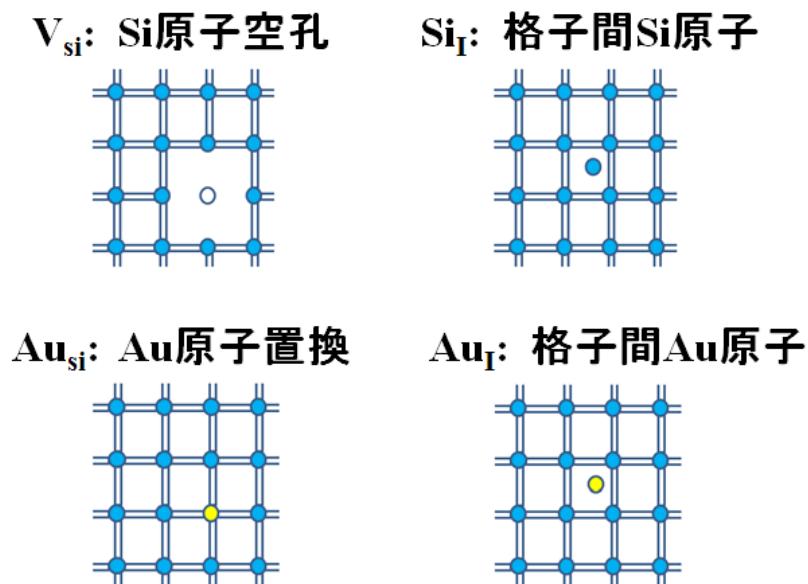


図 3.1: 点欠陥のモデル。青丸が Si 原子、黄丸が Au 原子を表わす。

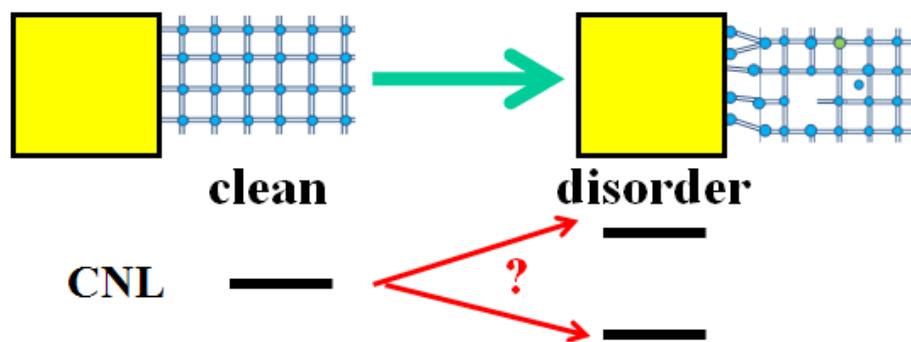


図 3.2: 本章での計算の目的を示す簡単なモデル図。清浄界面から乱雑界面へと変化させた場合に、CNL が各乱れによってどのように変化するかを検討する。

3.3 Au/Si 界面における計算結果と議論

3.3.1 点欠陥の安定性

図 3.3 は (2×2) のユニットセルでの Au/Si 界面に点欠陥を形成した際の欠陥の形成エネルギーを、欠陥形成位置の界面からの距離の関数として示したものである。界面からの距離は、Si(111) 面の Si 層数で表わしており、0 層目が最界面の Si 層となる。0 層目に欠陥を形成した時のエネルギーを基準としている。各欠陥とも、界面から数層程度の範囲に生成されやすい結果となっている。その理由は、次のように考えられる。原子空孔 V_{Si} と Au 置換原子 Au_{Si} は、Si 結晶中の Si サイトを置換するため、原子半径の不整合が原因で周りの Si に歪みを生む。この歪みエネルギーによる損失は、界面では原子の位置が動きやすいため、電極 Au に近い方が少なくなるため、界面に近いほど安定となる。一方、格子間 Si 原子 Si_I と格子間 Au 原子 Au_I は、Si 原子が作り出す正四面体構造間の狭い領域に入り込むために、内部と界面で大きな差はない。

電極金属原子が拡散してきた Au_{Si} は、Si 内部の領域での形成エネルギーが大きいが、これは Au がシリサイドを形成しにくくことに対応している。一方、 Au_I の形成エネルギーは Si 中で小さい値となっているが、これは Au 原子が Si 中に格子間型欠陥として拡散しやすいことを示しており、実験事実と一致する。

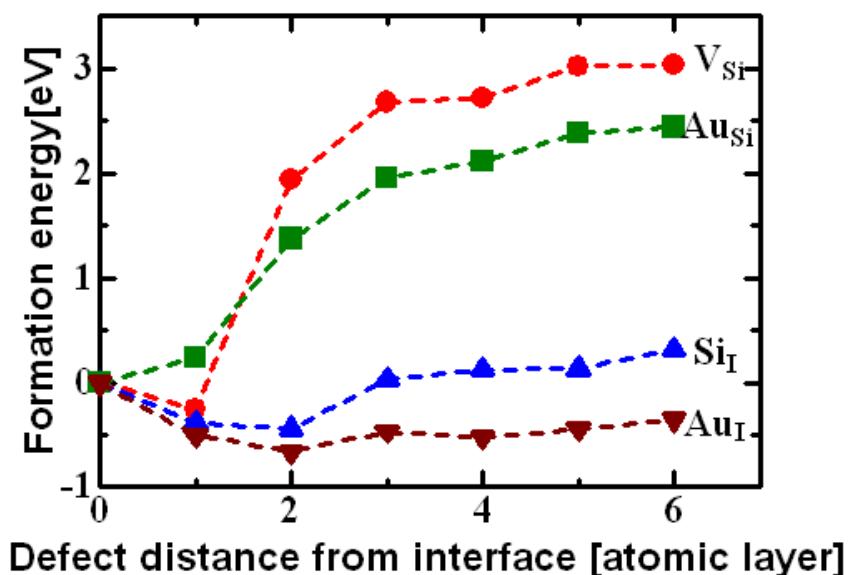


図 3.3: 計算により得られた Au/Si 界面での欠陥の形成エネルギーの、欠陥の界面からの距離依存性。0 層目に欠陥を形成した時をエネルギーの基準とし、横軸が欠陥形成位置、縦軸が形成エネルギーを表わす。

図 3.4 は、最も形成しやすい位置における界面欠陥に関する相図を化学ポテンシャルの関

数として描いた図である。相図の作成には形成エネルギーを用いる。形成エネルギー F は

$$F = E_{\text{tot}} - N_{\text{Si}}\mu_{\text{Si}} - N_{\text{Au}}\mu_{\text{Au}} \quad (3.1)$$

の式で定義される。ここで、 E_{tot} は計算によって得られた各系での全エネルギー、 N_x と μ_x はそれぞれ系における原子種 x の原子数と化学ポテンシャルである [38]。各相は、それぞれ最安定位置に欠陥を形成した際のエネルギーで比較している。化学ポテンシャルは各原子の供給量を表わしており、右に行くほど Au が、上に行くほど Si が多い環境となっている。また、赤い領域は Au、Si バルク単体より化学ポテンシャルの低い領域であり、相分離が起こらずに、安定な界面として存在の許される範囲を示す。この図から、 V_{Si} と Au_{Si} は界面でのみ多く発生することが分かる。一方、格子間型の欠陥である Si_I と Au_I は、Si や Au が多い環境で安定に存在できるが、界面ではその数は V_{Si} や Au_{Si} より多くない。しかし、図 3.3 より、いったん Si 内部に入ると、 $V_{\text{Si}}, Au_{\text{Si}}$ は不安定になるので、界面から 2 層以上離れると Si_I, Au_I が増えてくることが分かる。特に、図 3.3 から、格子間型の欠陥は Si 内部に入りやすい結果となっているので、 Si_I, Au_I は、熱が加わった場合などの非平衡状態で形成され、一度形成された場合は Si 内部へ拡散してエントロピーを稼ぎ、数を増殖させていくと考えられる。

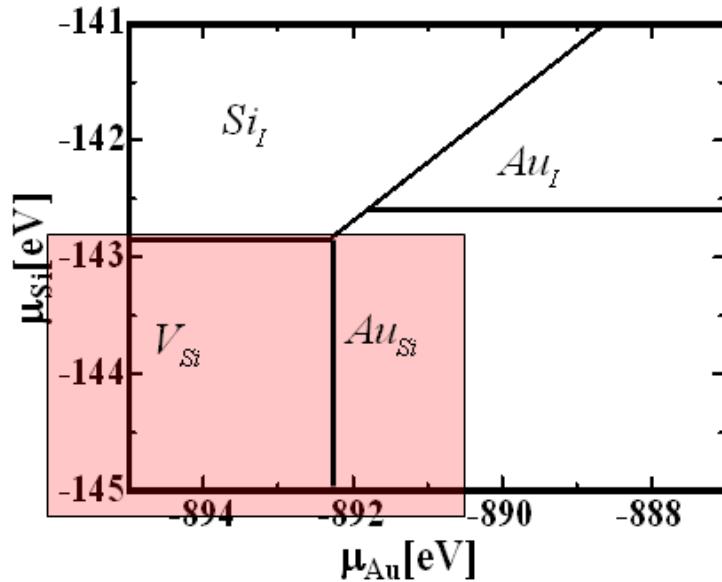


図 3.4: 計算により得られた Au/Si 界面での相図。各欠陥を最安定位置に形成した際のエネルギーを Au と Si の化学ポテンシャルの関数として比較している。

3.3.2 点欠陥による SBH の変調

図 3.5 は、Au/Si 界面において点欠陥を最安定位置に形成した場合の SBH の値を示している。点線は清浄な Au/Si 界面での SBH(0.39[eV]) を表わしている。 Si_I や Au_I の場合、SBH は清浄な界面での値と比べ上昇し、 V_{Si} や Au_{Si} の場合はほとんど変化しない。以下では、まず前者の Si_I と Au_I の場合を考える。

a. Si_I, Au_I の場合

図 3.6 に、 Si_I が形成された、界面より 2 層目の Si 層の断面の電荷分布を載せる。図において、点線で囲まれた原子が Si_I であり、その他は格子を形成している Si 原子である。 Si_I は周囲の Si 原子と強い結合を結ぶことができず、ダングリングボンドのような弱い結合を周りの Si 原子の方向に出している。

次に、Au/Si 清浄界面と Si_I 形成界面の局所状態密度 (LDOS:Local Density Of States) を、図 3.7 と図 3.8 にそれぞれ示す。特定のエネルギー ε と位置 r に対する局所状態密度 $\rho(\varepsilon, r)$ は、以下の式で定義される。

$$\rho(\varepsilon, \mathbf{r}) = \sum_{n,k} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{nk}) |\psi_{nk}(\mathbf{r})|^2 \quad (3.2)$$

ここで、 ψ_{nk} はバンド n 、Bloch 波数 k の波動関数である。図は、式 (3.6) をさらに xy 方向で平均した $\rho(\varepsilon, z)$ であり、横軸が層方向 (z 方向) の位置を示しており、上に Si 原子 (青) と Au 原子 (黄) の大まかな位置を載せている。また、 Si_I 界面では、格子間 Si 原子の位置も示している。縦軸はバンドギャップ近辺のエネルギーを表わしており、系のフェルミエネルギー位置には点線を引いている。清浄界面では、界面から Si 側へ 3 層程度の間はバンドギャップが明確には見えず、界面の影響が表れていることが分かる。次に、 Si_I 界面についてみると、清浄界面に比べて 2~3 層目の 9eV 付近 (点線) の状態が増えている。これは、 z 軸方向では格子間 Si 原子の周辺であり、エネルギーとしてはバンドギャップ内の高い位置となる。つまり、図 3.6 で示した、 Si_I のダングリングボンドがこの位置に表れていることになる。

ところで、図 3.8 に示したダングリングボンド状態は、フェルミエネルギー E_F より上にあるので、電子は占有されていないと考えられる。実際、図 3.6 の密度は 3~4 層での E_F 以下の少ない DOS に対応して下さい。この電子は何処に行ったのかを考えるために、電荷移動の様子を解析する。清浄界面と Si_I 界面での Mulliken charge の中性値からの変化を、図 3.9 に載せる。中央の原子配置は、層方向の概略図を示している。各層での (2×2) ユニットセルでの断面図を左右に載せており、Au 層が上側、Si 層が下側である。各原子の数値は、元々の価電子数からの変化を表わしており、増加する場合を赤で、減少する場合を青で記している。

清浄界面では、界面部分から Au 側に 3 層程度、Si 側に 3 層程度に電荷の変化が見られ、Au と接している界面 Si 原子で電荷が増加している。また、(2×2) ユニットセル内では変

化の様子は一様である。一方、図 3.9 の Si_I の場合、格子間 Si を挿入した層では Si_I 自身も含めて電荷が減少していることが分かる。また、その下の層の電荷も減少している。これは、清浄界面の場合と比べ異なっている。界面部分の Si 層は、層内で多少違はあるものの、清浄界面とさほど差ではなく、Au と接している Si に電荷が集まっている。Au 層では増加・減少の傾向は同じものの、清浄界面と比べると、減少数が小さくなり増加数が増えている。これら結果から、 Si_I 界面では、清浄界面と比べるとおおまかには図 3.9 の矢印のように Au 側に電荷が移動していることが分かり、その電荷は格子間 Si 原子が形成された層付近から来ていることが分かる。つまり、格子間 Si 原子は、自身がダングリングボンドを形成することで周囲の電荷状態が変化し、そのダングリングボンドから Au 層への電荷移動を引き起こしていると言える。Au 層に電荷が移動した場合、Au 側のフェルミエネルギー位置が上昇するため、SBH は増加すると考えられる。

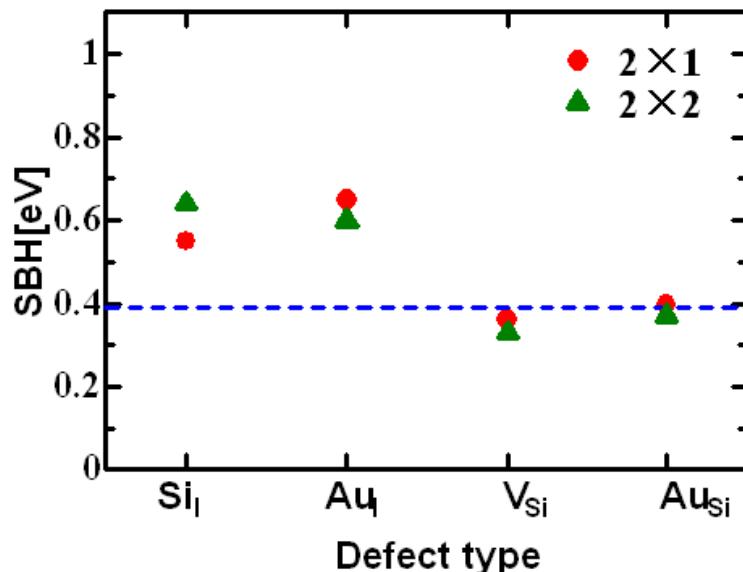


図 3.5: 計算により得られた Au/Si 界面での正孔に対する SBH の界面欠陥依存性。各欠陥を最安定位置に形成した際の値。点線は清浄界面における SBH を表わし、その値は 0.39eV である。

同じく SBH が清浄界面に比べて増加している Au_I 界面についても同様の解析を行う。図 3.10 に示した Au_I 近くの電荷分布を見ると、 Si_I の場合とは異なり、挿入された Au 原子が周囲の Si-Si 結合を壊して Au-Si 結合を形成していることが分かる。その結果、格子を形成している周辺の Si 原子にダングリングボンドが生じる。次に、Au/Si 界面での LDOS を、図 3.11 に示す。図 3.7 の清浄界面の LDOS と比較すると、 Si_I と同様に、格子間原子挿入位置近傍のバンドギャップ内に状態が表れていることが分かる。これは、先ほどの電荷分布から予想される Si ダングリングボンドの状態だと考えられるので、バンドギャップ内に準位が生じたことになる。電荷移動の様子を探るために Mulliken charge の変化を図 3.12 に

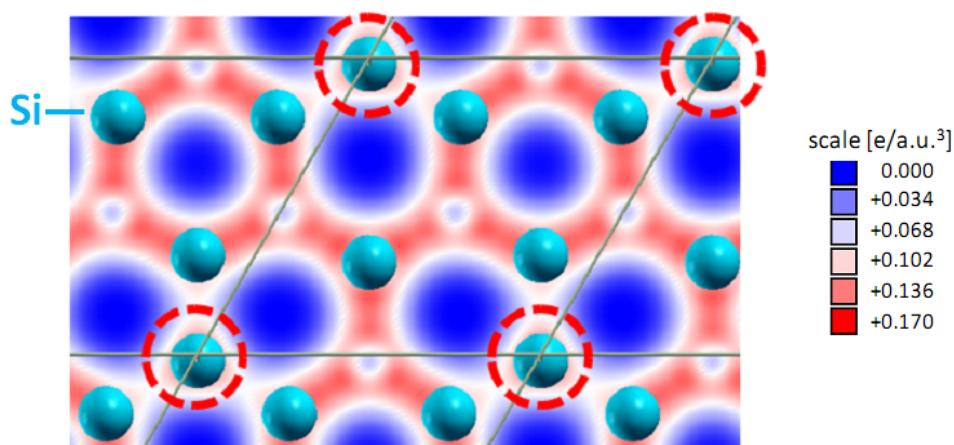


図 3.6: 計算によって得られた格子間 Si 原子が形成された時の電荷密度。格子間 Si が形成された場所での断面図として電荷を描いている。ユニットセルは灰色の線で描かれており、赤丸で囲まれているのが格子間 Si 原子である。

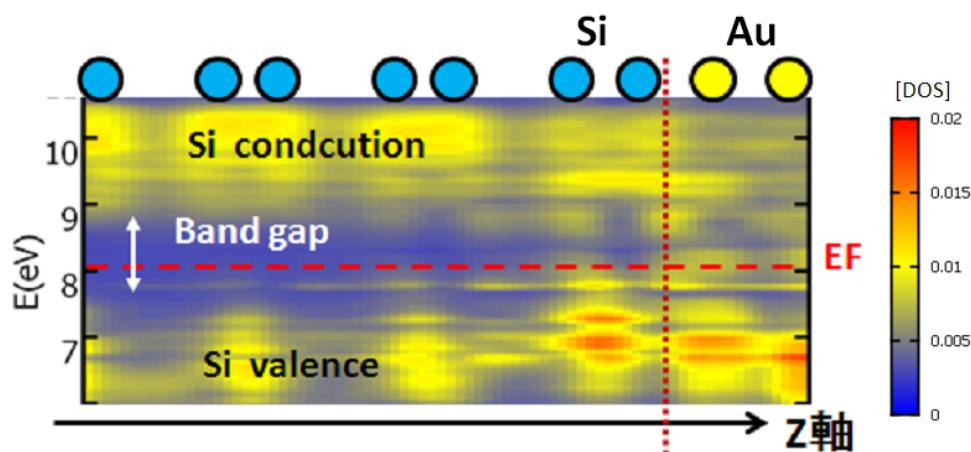


図 3.7: 計算によって得られた清浄界面における界面・バンドギャップ近傍の LDOS。横軸が層に垂直方向の位置を表わし、縦軸がエネルギーを表わす。

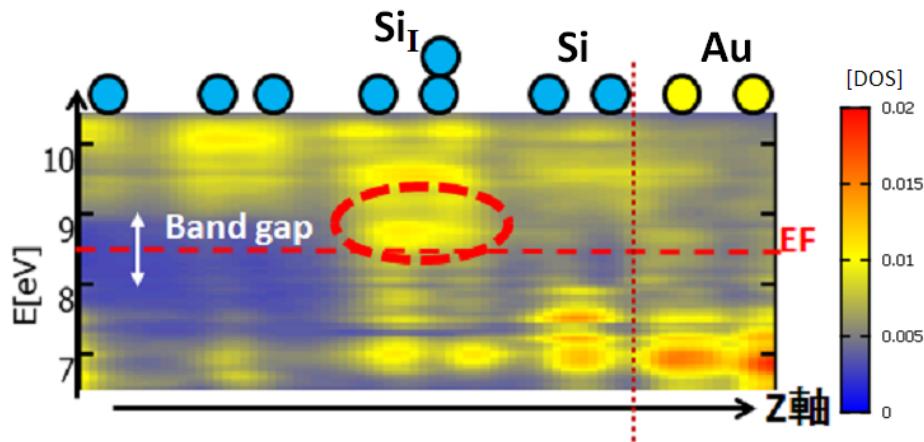


図 3.8: 計算によって得られた格子間 Si 形成時における界面・バンドギャップ近傍の LDOS。横軸が層に垂直方向の位置を表わし、縦軸がエネルギーを表わす。

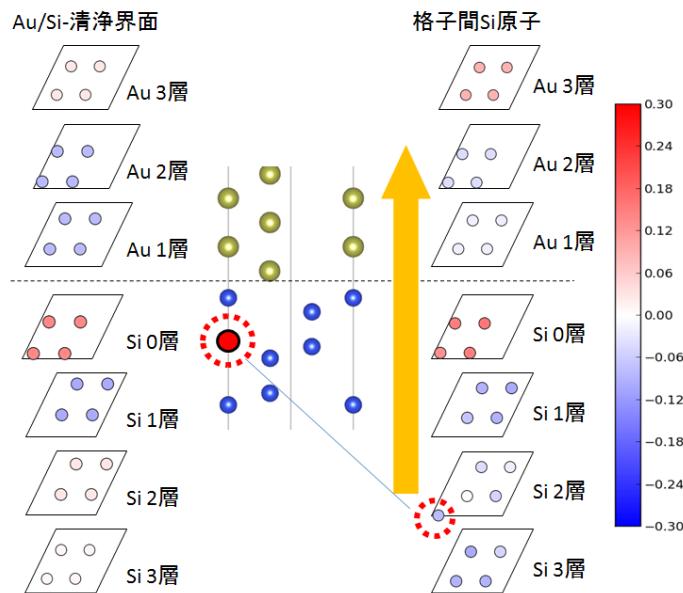


図 3.9: 計算により得られた Si_I を持つ Au/Si 界面での Mulliken charge の中性値からの変化。 2×2 ユニットセルの断面図で表わす。中央の図は z 軸方向の原子配置の概要であり、左が清浄界面での変化、右が格子間 Si 形成時の変化となる。格子間 Si は点線で囲んだ位置に形成され、そこから Au 層への電荷移動の様子を矢印で示している。

示す。 Si_I の場合とは異なり、 Au_I を挿入した層とその下の層の Si 原子の電荷変化は一様ではなく、バルクと比べて増えているものもあれば大きく減少しているものもある。しかし、清浄界面の場合と比べると、この 2 つの層の原子は清浄界面と同様または減少する結果となっている。また、Au と接する Si 原子に電荷が集まる点なども同じである。そのため、全体としては、 Au_I 周囲にある原子の電荷が減少し Au 層の電荷が増加しているという傾向が生じている。このため、格子間 Au 原子を形成すると Si ダングリングボンドが生じ、それによって Si 層から Au 層に電荷移動が起こり、SBH が上昇することになる。SBH の上昇は Si_I の場合と同じだが、 Si_I の場合は形成した格子間 Si 原子自身のダングリングボンドであるのに対し、 Au_I の場合は元々格子を形成していた Si 原子の結合が崩れてダングリングボンドが生じている点が異なる。

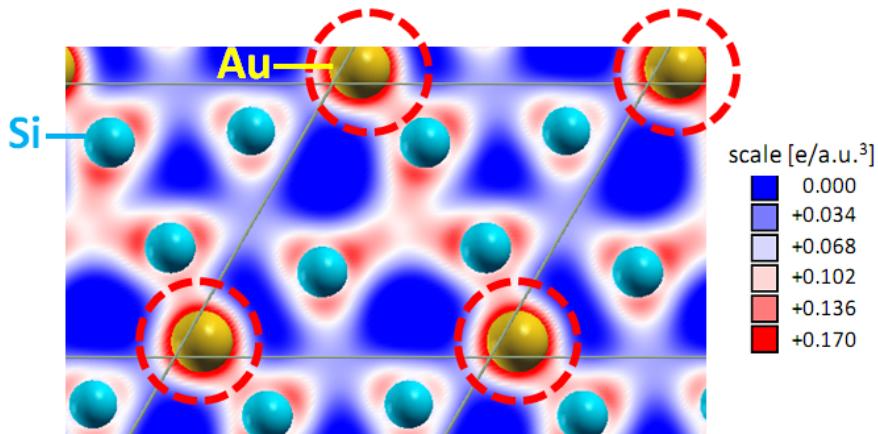


図 3.10: 計算によって得られた格子間 Au 原子が形成された時の電荷密度。格子間 Au が形成された層での断面図として電荷を描いている。

b. V_{Si}, Au_{Si} の場合

次に V_{Si} と Au_{Si} の場合を考える。これらの場合は、図 3.5 のように、SBH は清浄な界面から殆ど変化しない。まず V_{Si} のある界面を考える。 V_{Si} の位置周辺の電荷分布を図 3.13 に載せる。原子空孔の位置を点線の丸で示している。図から分かるように原子空孔周りの Si 原子は、空孔方向にダングリングボンドを持つが、その状態に電子を占有させていない。しかし、一様な電荷分布を作るわけでもないので、Au や Si-Si 結合上の電荷を変化させていると考えられる。次に、図 3.14 にこの界面での LDOS を示す。格子間型の欠陥の場合と違い、空孔位置周辺のバンドギャップ内にダングリングボンド状態は発生していない。そこで、電荷移動の様子を確認するために、 V_{Si} 界面近くでの Mulliken charge の変化を図 3.15 に示す。格子間 Si 形成時の変化は、図 3.15 の右側に示している。また、図 3.15 の左側は、Au/Si 清浄界面での Mulliken charge の変化である。格子間 Si 形成時の結果を清浄界面の

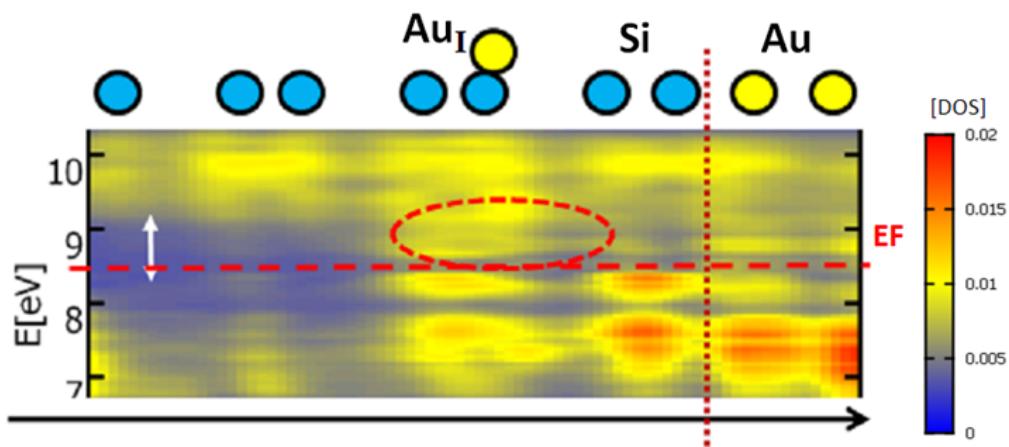


図 3.11: 格子間 Au 原子形成時における界面・バンドギャップ近傍の LDOS。横軸が層に垂直方向の位置を表わし、縦軸がエネルギーを表わす。

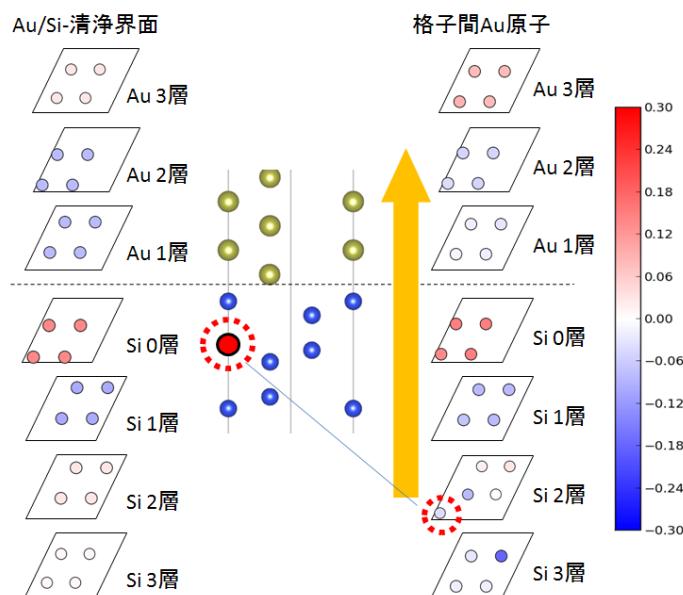


図 3.12: 計算により得られた Au_I を持つ Au/Si 界面での Mulliken charge の中性値からの変化。 2×2 ユニットセルの断面図で表わす。中央の図は z 軸方向の原子配置の概要であり、左が清浄界面での変化、右が格子間 Au 形成時の変化となる。格子間 Au は点線で囲んだ位置に形成され、そこから Au 層への電荷移動の様子を矢印で示している。

場合と比べると、Auと接しているSi層の電荷が減少傾向にあり、1層目のAuと原子空孔の下層のSi原子の電荷が増加している。つまり、界面部分から、層方向で上下に電荷が別れた結果となっており、 Si_I や Au_I のような一方向のみの電荷移動は起こっていない。このため、清浄界面とほぼ同じSBHになるのは妥当である。

では、移動して電子はどういった状態を占有したのだろうか。図3.14を見ると、 V_{Si} 近くのLDOSは、図3.7の場合と同様にバンドギャップ内にほぼ一様に広がって状態密度を持っている。これは、金属側の波動関数であるMIGSが V_{Si} の周りに一様に存在することを意味する。例えば、図3.16は、原子空孔を形成した際の金属波動関数(MIGS)が属するバンドの電荷密度

$$\rho_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} |\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (3.3)$$

を示したものである。図より、MIGSの電荷密度は金属側から界面を通り、3~4Si原子層入り込んでいることが分かる。さらに、この侵入長は清浄な界面での場合と変わらない[39]。つまり、原子空孔が存在しても界面電子状態の変化は小さい。その最も重要な原因是、 V_{Si} が界面に近いところに存在するからだと考えられる。特に、MIGSは図3.16のように、Si-Siボンドの結合・反結合状態を使っている。つまり、ダングリングボンドの電子は、その近くの金属の波動関数と混成した結合・反結合状態を使ったMIGSを占有するようになっている。

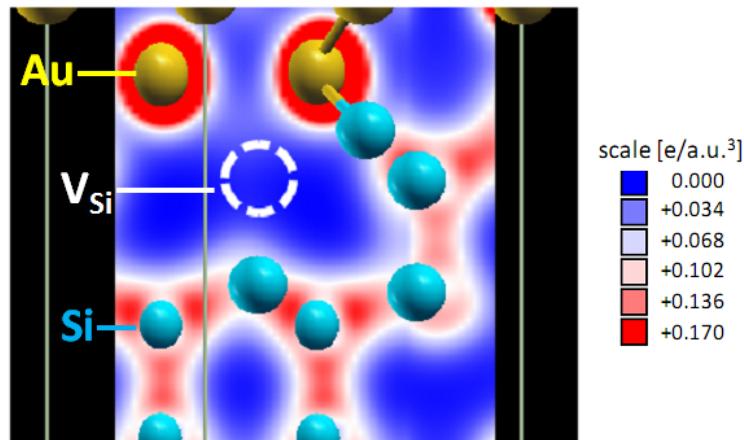


図3.13: 原子空孔周りの電荷密度。原子空孔が形成された位置に対して縦の断面上で描いている。

続いて、 V_{Si} と同じくSBHの変化のなかった Au_{Si} について検討する。置換Au原子は、Auと接している界面のSi原子を置換するのが安定なため、 2×2 ユニットセルではAu層が凸凹して一部延長された界面と捉える事が出来る。実際に、層に垂直な方向の電荷を見てみる。図3.17の左図に示すように、置換Au原子の電荷状態や上下方向の原子間距離は電極層内のAu原子とほぼ同じであり、電極金属が一部下方向に延長されて、Au-Siが接触

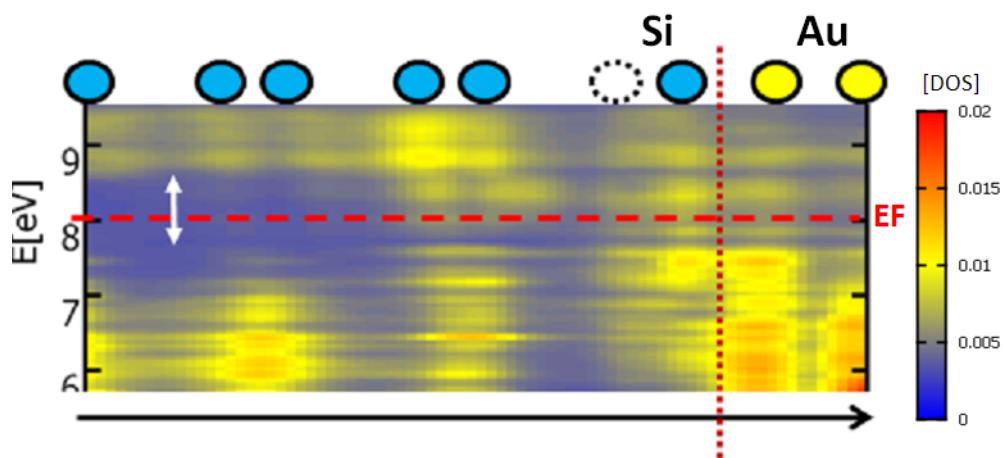


図 3.14: 計算によって得られた原子空孔形成時における界面・バンドギャップ近傍の LDOS。横軸が層に垂直方向の位置を表わし、縦軸がエネルギーを表わす。

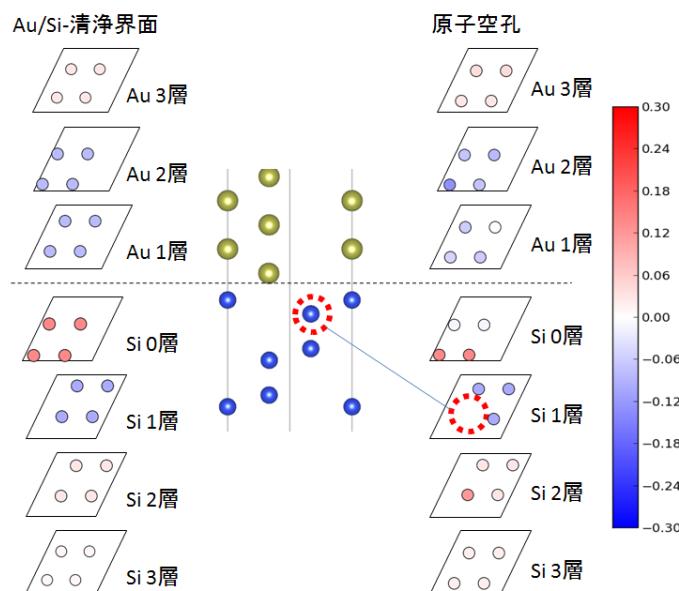


図 3.15: 計算によって得られた V_{Si} を持つ Au/Si 界面での Mulliken charge の変化。原子空孔の形成位置を点線の丸で示している。清浄界面と比べ層間での大きな変化はない。

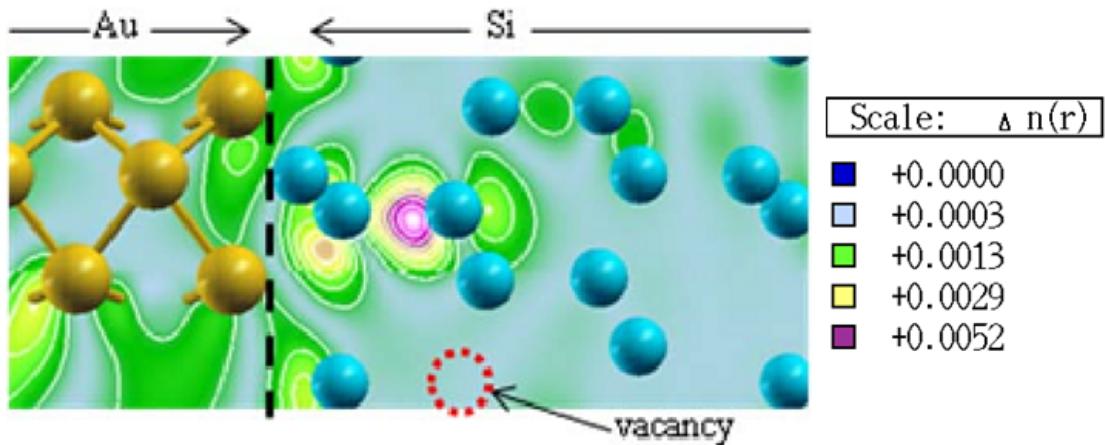


図 3.16: 原子空孔が界面から 3 原子層目に形成された時の、Au/Si 界面における金属波動関数 (MIGS) が属するバンドの電荷密度。点線が原子空孔の位置を表わす。

する界面に上下差が生じるようになったのだと言うことが分かる。なお、置換 Au 原子が存在する位置の面で電荷を描いているため、界面部分の Si 層には電荷が見えない状態となっている。これは、1 層目や 2 層目の Si 原子が、この描いた面よりも奥にあるためであり、これらの Si 原子が存在する位置での電荷分布を描くと右図のようにしっかりと結合が存在する。次に LDOS を図 3.18 に示す。LDOS に関しては、図 3.7 の清浄界面との違いが殆ど見えず、SBH が殆ど変わらなかったことと一致している。また、この界面での Mulliken charge を図 3.19 に載せる。清浄界面との違いは、点線の丸で囲んだ Au 原子を置換したサイトの電荷の変化であり、他は殆ど変わらない。Si と接している電極 Au 原子では電荷が減少する傾向があることは清浄界面でも見られており、 Au_{Si} 界面は置換によって電極金属が延長された系だと考えれば妥当な変化である。そのため、界面部分での多少の違いはあつたものの、全体的には清浄界面とほぼ同じ変化であり SBH は変化しないであろうことが Mulliken charge からも予測される。この結果は界面の凹凸があっても SBH は変化しないことを意味する。

C. 実験との比較

これらの結果を実験結果と比較する。図 3.20 は、Yeganer ら [40] によって観測された Au/Si(100) 界面における理想係数と SBH の関係を示したものである。横軸が伝導帯からの SBH、縦軸が理想係数となっており、価電子帯からの SBH の値は赤字で記している。先に示した Ni/Si や Pb/Si のように線形式で表わせるような関係ではないものの、理想係数が増加して欠陥などを含んだ（トンネル電流の発生する）不均一な界面になると SBH が上昇していく傾向が見られている。本研究における計算結果からは、清浄界面から格子間型の欠陥が発生すると SBH は下降することではなく上昇するだけである。また、その大きさは

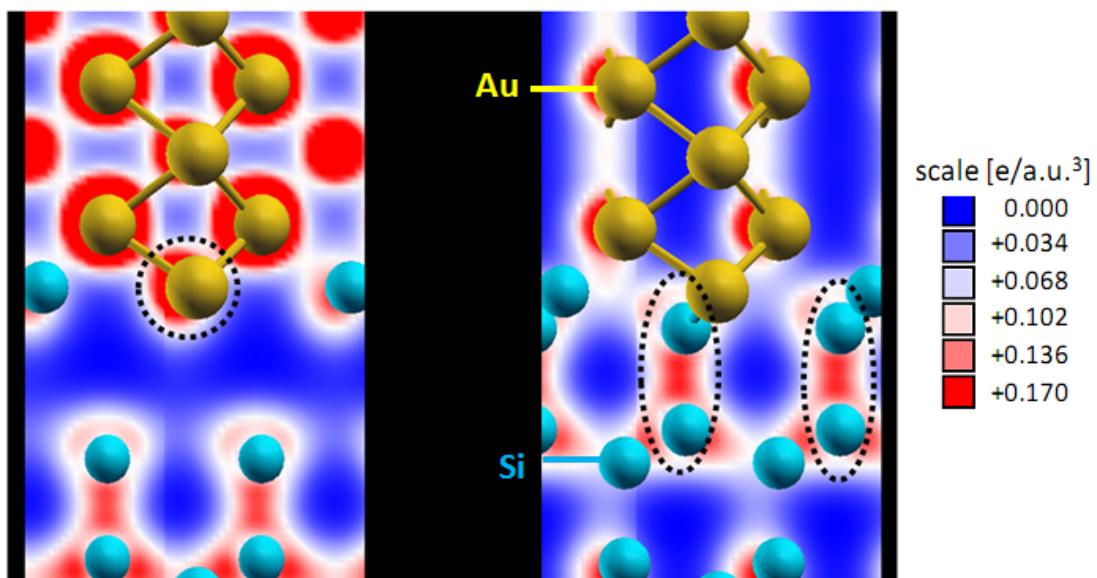


図 3.17: 置換 Au 原子を持つ Au/Si 界面近くの電荷密度。左図が置換 Au 原子を含む縦の面で描いたものであり、点線で囲んでいるのが置換 Au 原子。右図は、界面近傍の Si 原子を含む縦の面で描いたものであり、点線で囲んだ原子が左図では奥に隠れて見えていなかった Si 原子になる。

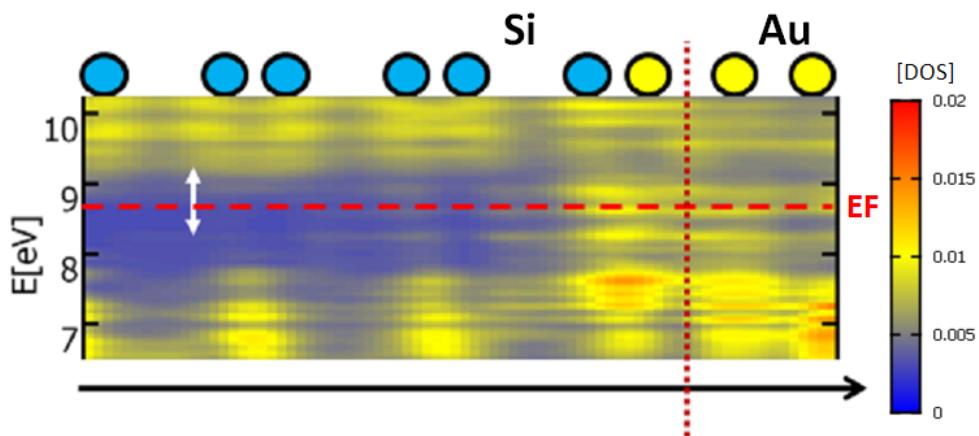


図 3.18: 計算によって得られた置換 Au 原子形成時における界面・バンドギャップ近傍の LDOS。横軸が層に垂直方向の位置を表わし、縦軸がエネルギーを表わす。

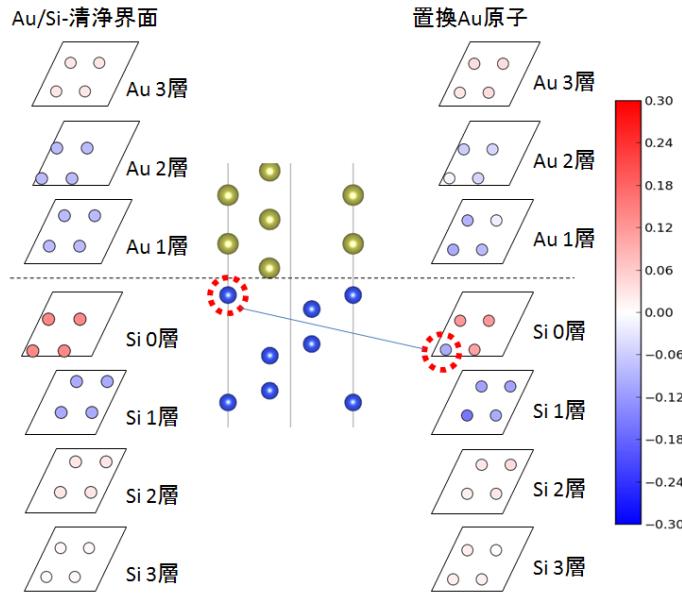


図 3.19: 計算によって得られた Au_{Si} を持つ Au/Si 界面での Mulliken charge の変化。置換 Au 原子の形成位置を点線の丸で示している。清浄界面と比べ層間での大きな変化はない。

約 0.2eV と実験と同じオーダーである。このことから、Au/Si 界面においては、格子間型の点欠陥は SBH を変調させる乱れの 1 つであると結論することが出来る。

3.4 Al/Si 界面における計算結果と議論

3.4.1 点欠陥の安定性

図 3.21 は、図 3.3 と同様に、 (2×2) のユニットセルでの Al/Si 界面に各欠陥を形成した際の欠陥の形成エネルギーを、欠陥形成位置の界面からの距離の関数として示したものである。金属種を Al に変えても、各乱れが界面から数層程度の範囲に生成されやすい結果となっている。Au/Si 界面の場合は格子間型の欠陥は 2 層目が安定であったが、Al/Si 界面の場合は 1 層目が安定となっている。この違いは、格子間原子を形成する位置が図 3.22 のようになっているためである。つまり、1 层目における格子間原子の形成位置は、Si(111) 界面の H3 サイトの下であるが、H3 サイトは電極金属原子の吸着サイトである。このため、形成直後は格子間原子と 1 层目の金属原子とが層方向（図では縦方向）に並ぶことになる。清浄界面で形成直後の場合、点線で囲んだこの 2 つの原子の距離は、Au/Si 界面では 2.37、Al/Si 界面では 2.60 となったので、Au/Si 界面では金属原子と格子間原子の距離が近い状態である。加えて、Au と Al の原子半径は、それぞれ 1.34 と 1.18 である [37]。このため、Au/Si 界面では金属原子と格子間原子の距離が近すぎるために 1 层目のダイヤ

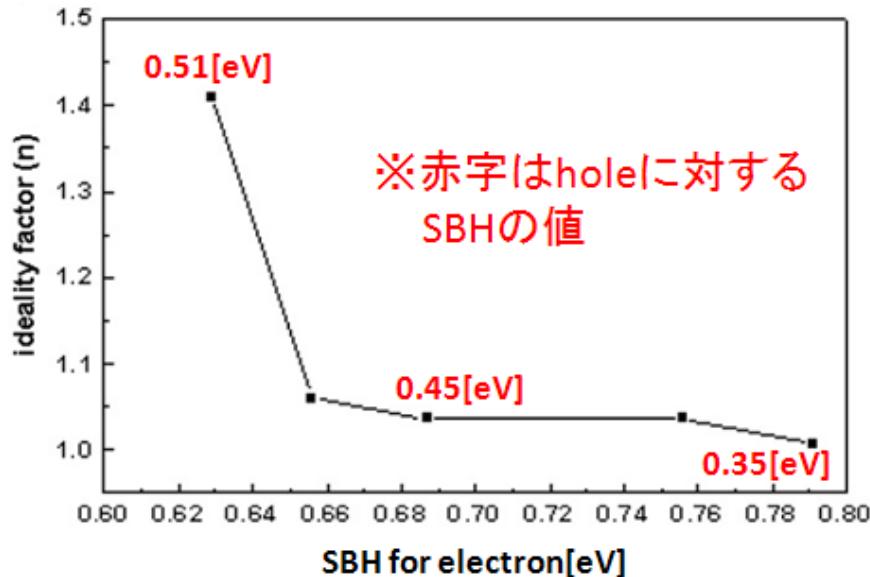


図 3.20: Yeganer らによって実験で観測された SBH と理想係数の関係。[40] より引用。

モンド構造の隙間ではなく 2 層目が安定であったが、Al/Si 界面では 1 層目でも距離を保てるために Au/Si よりも近い層で安定となっている。

3.4.2 点欠陥による SBH の変調

図 3.23 は、Al/Si 界面において各種欠陥を最安定位置に形成した場合の SBH を乱れの種類ごとに並べたものである。清浄界面での SBH は 0.57eV となっており、Au よりも高い値となっている。これは、Au と Al の金属の仕事関数の違いが主な原因で、SBH の実験結果などと一致している。

はじめに、格子間 Si 原子 Si_I の場合を考え、Au/Si 界面との違いについて述べる。格子間 Si 原子を形成した際は、清浄界面からの変化は少なく約 0.6eV となっているが、電荷密度は Au/Si 界面の場合と異なる。図 3.24 と図 3.25 に、格子間 Si 原子周辺での層方向と層に垂直な方向での電荷密度をそれぞれ載せる。前者の断面の方向では、格子間 Si 原子周辺に電荷が広がっており、周囲の Si-Si 結合を弱める状態となっているが、明確なダングリングボンドは表れていない。加えて、図 3.25 に示すように、層と垂直な方向では真上にある Al 原子と結合を結ぶ結果となっている。これは、先述のように原子半径の関係から 1 層目に格子間 Si 原子が形成できることと関係する。次に、Al/Si 清浄界面と Si_I 形成界面の LDOS を、図 3.26 と図 3.27 にそれぞれ示す。図は、横軸が層方向 (z 方向) の位置を示しており、上に Si 原子 (青) と Al 原子 (紫) の大まかな位置を載せている。また、 Si_I 界面では、格子間 Si 原子の位置も示している。縦軸はバンドギャップ近辺のエネルギーを表わしてお

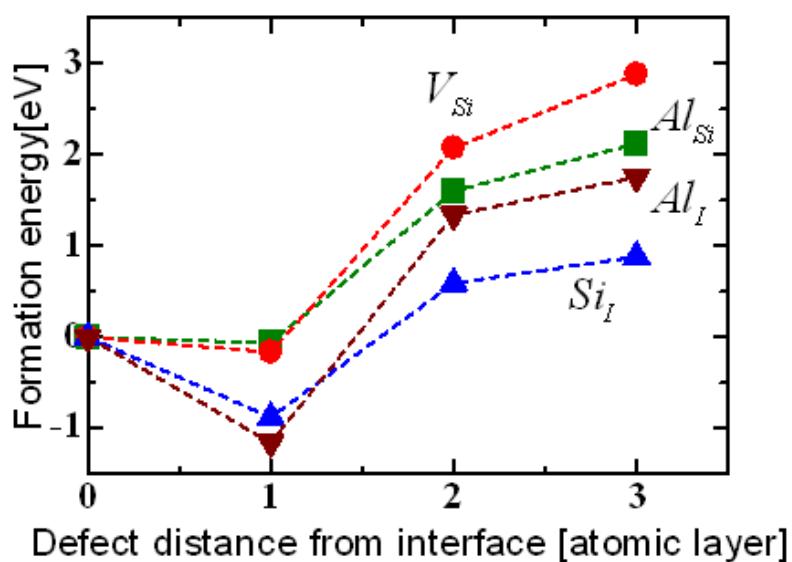


図 3.21: 計算により得られた Al/Si 界面での欠陥の形成エネルギーの、欠陥の界面からの距離依存性。0 層目に欠陥を形成した時をエネルギーの基準とし、横軸が欠陥形成位置(層単位)、縦軸が形成エネルギーを表わす。

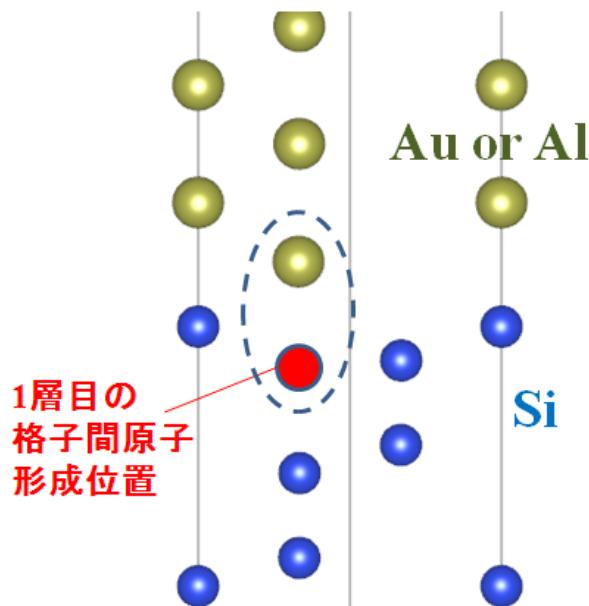


図 3.22: Au/Si 界面と Al/Si 界面における 1 層目での格子間原子挿入位置の様子。点線で囲まれているのが、界面金属原子と 1 層目の格子間原子位置であり、Si(111) 面の H3 サイトにあたる。この領域の縦方向の距離と原子半径の違いによって、1 層目で格子間原子が安定になるかどうかが決まる。

り、系のフェルミエネルギーには点線を引いている。清浄界面の場合、界面近傍ではバンドギャップが明確には見えず界面の影響が表れている様子は、Au/Si 清浄界面の場合と同じである。次に、 Si_I 界面についてみると、清浄界面に比べて 1・2 層目の 7eV 付近(点線)の状態が増えている。これは、z 軸方向では格子間 Si 原子の周辺であり、エネルギーとしてはバンドギャップ内の高い位置であるが、系のフェルミエネルギー(点線)とほぼ同じである。つまり、図 3.24 で示した、 Si_I の影響による電荷分布の変化がこの位置に表れているが、Au/Si 界面とは異なり元々のフェルミエネルギー位置が高かったために、清浄界面と Si_I とで SBH が殆ど変化しない結果になったと考えられる。

続いて、このときの電荷変化の様子を解析する。図 3.28 に、Al/Si 界面での清浄界面と格子間 Si 形成時の Mulliken charge を示す。図の左側に載せた清浄界面での Mulliken charge は、先ほどの図 3.9 の Au/Si 界面の場合と同様に、界面 Si 原子に電荷が集まっている。一方、右側の格子間 Si 原子が形成された界面では、格子間 Si 原子が周囲の原子から電荷を奪っている様子が確認できる。しかし、Au/Si 界面での格子間 Si 原子のように、界面を通しての層間での電荷移動は起きず、SBH が清浄界面からあまり変化しない結果となる。

これらから、電極金属種が Au と Al の場合、格子間 Si 原子による電荷の変化には違いがあることが分かった。どちらの変化の場合でも、Si-Si 結合の乱れによって、ダングリングボンドやそれに準じた弱い結合状態が表れることは似ているが、Au/Si 界面は Si 側から Au 側へ電子が流れ、Al/Si 界面では電荷移動が起きない。これは、前者では、元々 Au のフェルミエネルギー位置が低く、 Si_I の位置は Si 内部のため、そのダングリングボンドの位置は高く、Si から Au へ電子が流れためである。これに対して後者では、元々 Al のフェルミエネルギーの位置が高く、 Si_I の位置は界面に近いため、Al と結合し、ダングリングボンドは MIGS と混じり Al のフェルミエネルギー周りに広がった DOS を持つため、Si と Al 間での電子移動が小さいためである。そのため、最終的に SBH が 0.6eV と近い値になったのは偶然と考えられる。

次に、格子間 Al 原子 Al_I について述べる。 Al_I を形成した際の SBH は約 0.6eV であり、これも清浄界面の場合と比べて殆ど変わらない。図 3.29 に、格子間 Al が形成された層での電荷分布を示す。Au/Si 界面における格子間 Au とは異なり、格子間 Al 原子 Al_I は、周囲の Si 原子と結合を作ることが出来ず、ほぼ孤立した状態で格子間位置に存在している。

図 3.30 に、Al/Si 界面での清浄界面と格子間 Al 形成時の Mulliken charge を示す。格子間 Al 原子は Si より電気陰性度が小さいので電荷を失い、同じ層の Si 原子の電荷を増加させているが、層間での大きな電荷移動はなく、SBH は清浄界面から変化しない結果となる。

Al/Si 界面で原子空孔 V_{Si} が形成された場合も、SBH は清浄界面から殆ど変化しない。図 3.31 に原子空孔周りの界面の電荷分布を示す。これを見ると、原子空孔周りの Si 原子が空孔方向にダングリングボンドを持つがその状態に電子を占有させていないことが分かる。原子空孔の形成位置は、界面の 1 層奥にあたり、これらの特徴は Au/Si 界面に原子空孔を形成した場合と全く同じである。つまり、電荷の変化は界面をとおした一方向にはな

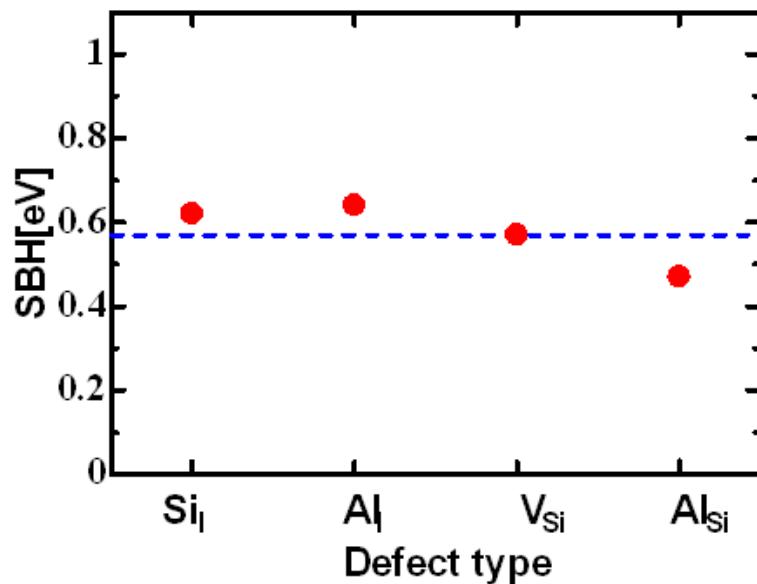


図 3.23: 計算により得られた Al/Si 界面でのホールに対する SBH。各欠陥を図 3.21 に示す最安定位置に形成した際の SBH。

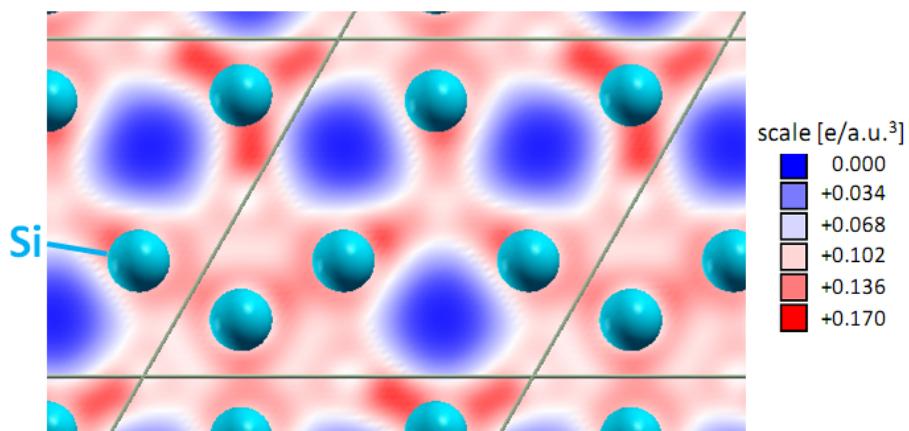


図 3.24: Al/Si 界面における格子間 Si 原子周りの電荷密度。格子間 Si が形成された位置の断面で描いている。点線で囲んでいるのが格子間 Si 原子。

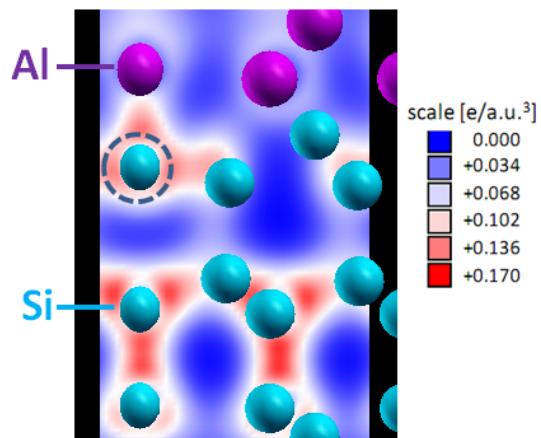


図 3.25: Al/Si 界面における格子間 Si 原子周りの電荷密度。格子間 Si 原子が形成された位置に対して縦の断面上で描いている。点線で囲んでいるのが格子間 Si 原子。

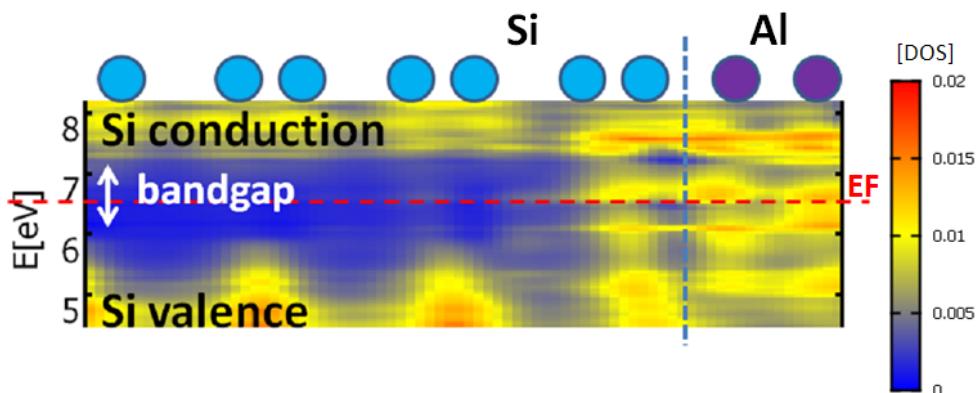


図 3.26: 計算によって得られた清浄界面における界面・バンドギャップ近傍の LDOS。横軸が層に垂直方向の位置を表わし、縦軸がエネルギーを表わす。青丸が Si 原子の、紫の丸が Al 原子の z 軸上での位置を表わす。

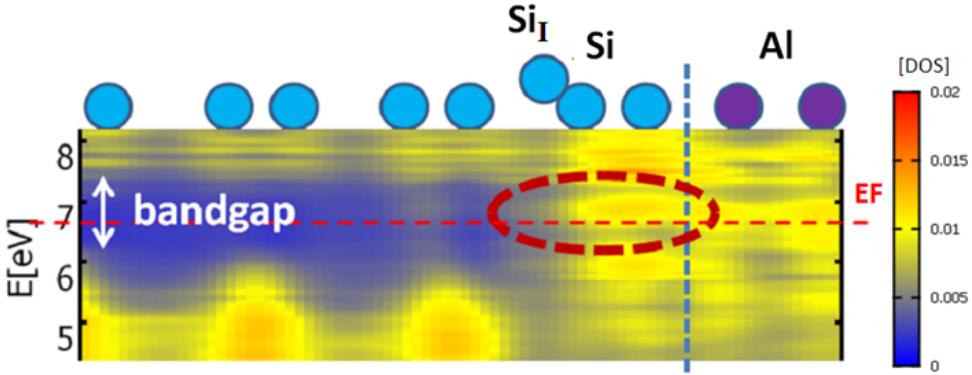


図 3.27: 計算によって得られた格子間 Si 形成時における界面・バンドギャップ近傍の LDOS。横軸が層に垂直方向の位置を表わし、縦軸がエネルギーを表わす。Al/Si 清浄界面と比べ、点線で囲った領域の状態密度が増加している。

い。一方、同じ Si 由来の欠陥である格子間 Si では、Au/Si 界面と Al/Si 界面で電荷分布や SBH の変化が大きく異なっていた。これは、原子空孔は Au/Si でも Al/Si でも形成位置が同じであったのに対し、格子間型では前述したように、形成位置の違いとそれによる金属原子の影響の有無が関係していると考えられる。

Al 置換原子 Al_{Si} では SBH が清浄界面より 0.1eV 程低くなっているが、これは界面に置換された Al 原子が偏析原子として働いているためであると考えられる [41]。図 3.33 に置換 Al 原子周辺の電荷密度を示す。AuSi 界面での置換 Au 原子は、図 3.17 に示したように、金属層の Au 原子と同様の電荷分布を持っていた。しかし、置換 Al 原子は、金属層の Al 原子とは異なり、Si 原子と同じような sp^3 軌道を形成していることが分かる。これは、界面に置換された Al 原子が偏析原子として働いているためであると考えられる [41]。界面に 13 族の原子が偏析されることにより、界面での Si 側の電荷が減少し、その分を Al 層側から補うため、SBH が清浄界面より下がるものと考えられる。

図 3.34 に、置換 Al 原子を形成した際の Mulliken charge の変化を載せる。図 3.34 を見てみると、Al/Si 清浄界面では Si0 層の電荷の増加は Al1 層と Si1 層から得られたものだが、置換 Al 原子があると、Al1 層から Si0 層への移動だけとなり、SBH が下がったと考えられる。

Al/Si 界面においても、Au/Si 界面と同じく、理想係数を用いた実験との比較を行う。図 3.35 に、Horvath ら [42] と Wong ら [43] によってそれぞれ得られた SBH と理想係数の関係を示す。どちらの実験も 0.75eV 付近に値が集中し、理想係数が大きくなるにつれて値がばらけやすくなることが分かる。図 3.20 に示した Au/Si 界面の場合は、理想係数が大きく

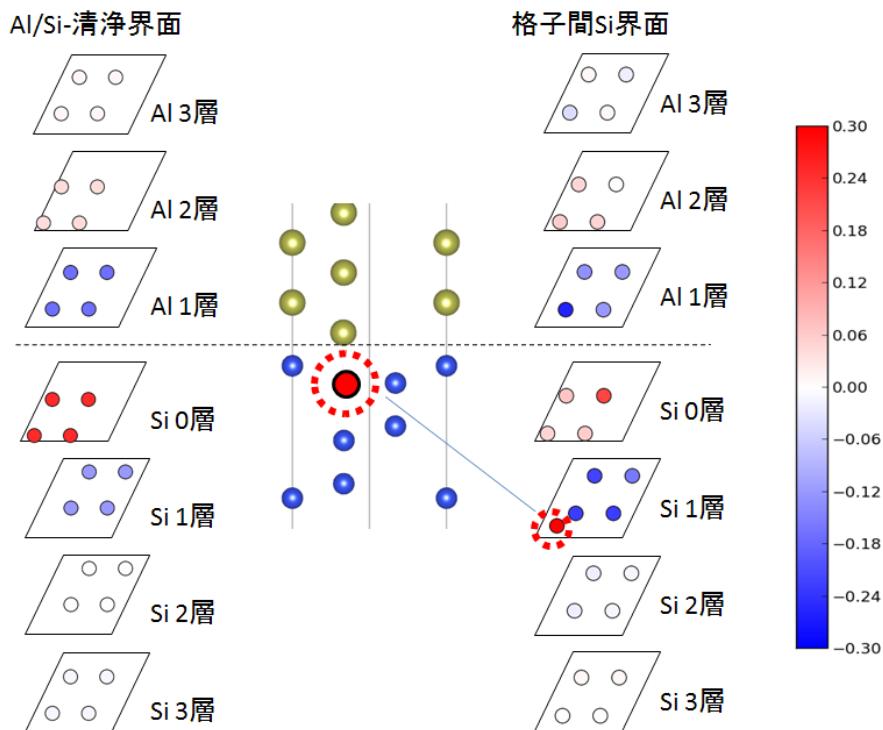


図 3.28: 計算により得られた Si_I を持つ Al/Si 界面での Mulliken charge の中性値からの変化。 2×2 ユニットセルの断面図で表わす。中央の図は z 軸方向の原子配置の概要であり、左が清浄界面での変化、右が格子間 Si 形成時の変化となる。格子間 Si は点線で囲んだ位置に形成され周囲から電荷を受け取るが、清浄界面と比べて層間での大きな電荷移動は起こらない。

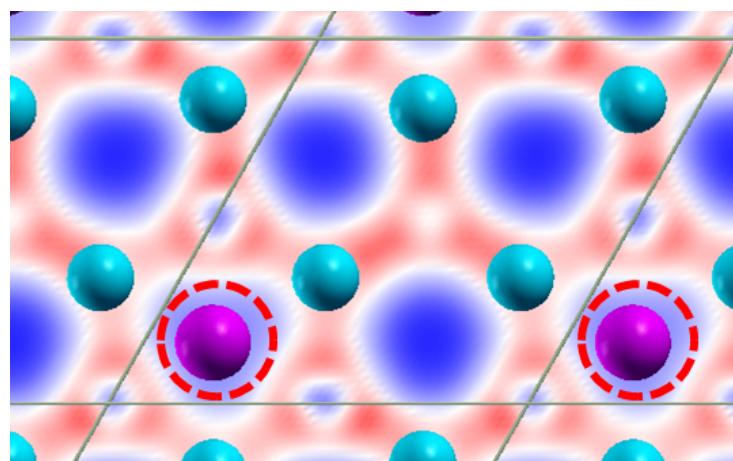


図 3.29: Al/Si 界面における格子間 Al 原子周りの電荷密度。格子間 Al が形成された位置の断面で描いている。

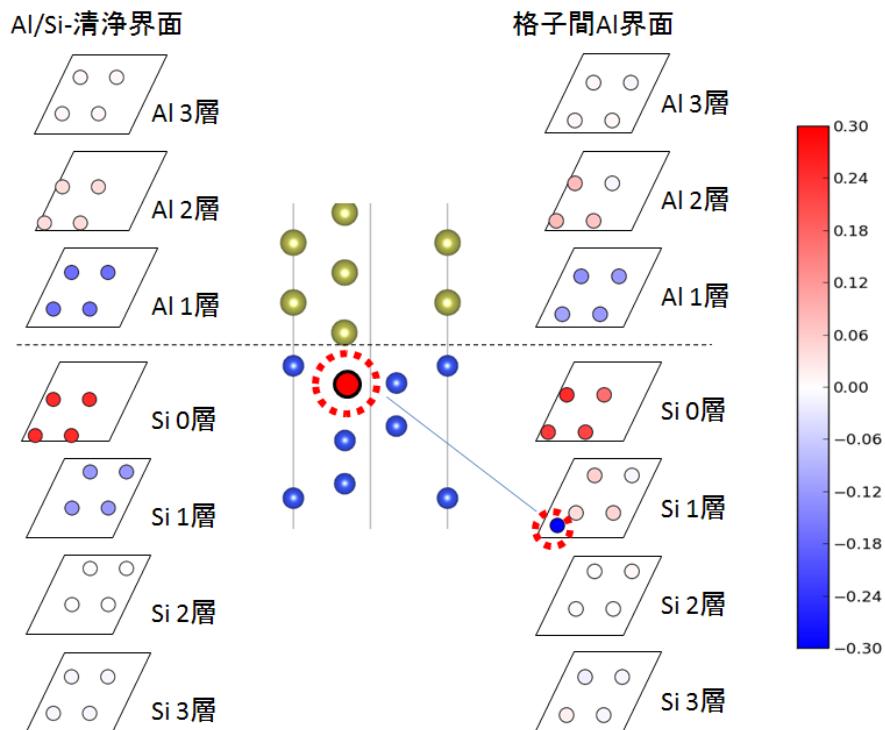


図 3.30: 計算により得られた Al_I を持つ Al/Si 界面での Mulliken charge の中性値からの変化。 2×2 ユニットセルの断面図で表わす。中央の図は z 軸方向の原子配置の概要であり、左が清浄界面での変化、右が格子間 Al 形成時の変化となる。格子間 Si は点線で囲んだ位置に形成され周囲に電荷を与えるが、清浄界面と比べて層間での大きな電荷移動は起こらない。

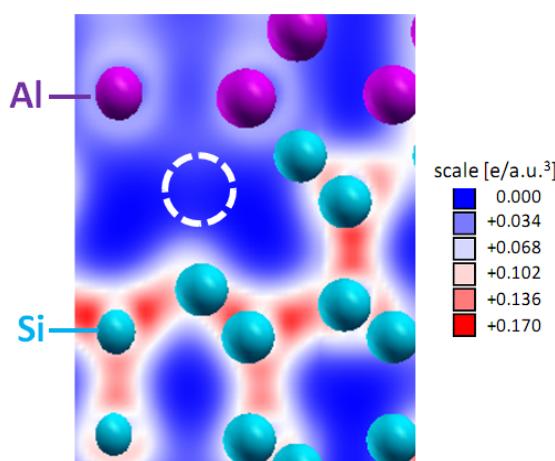


図 3.31: 原子空孔周りの電荷密度。原子空孔が形成された位置に対して縦の断面上で描いている。

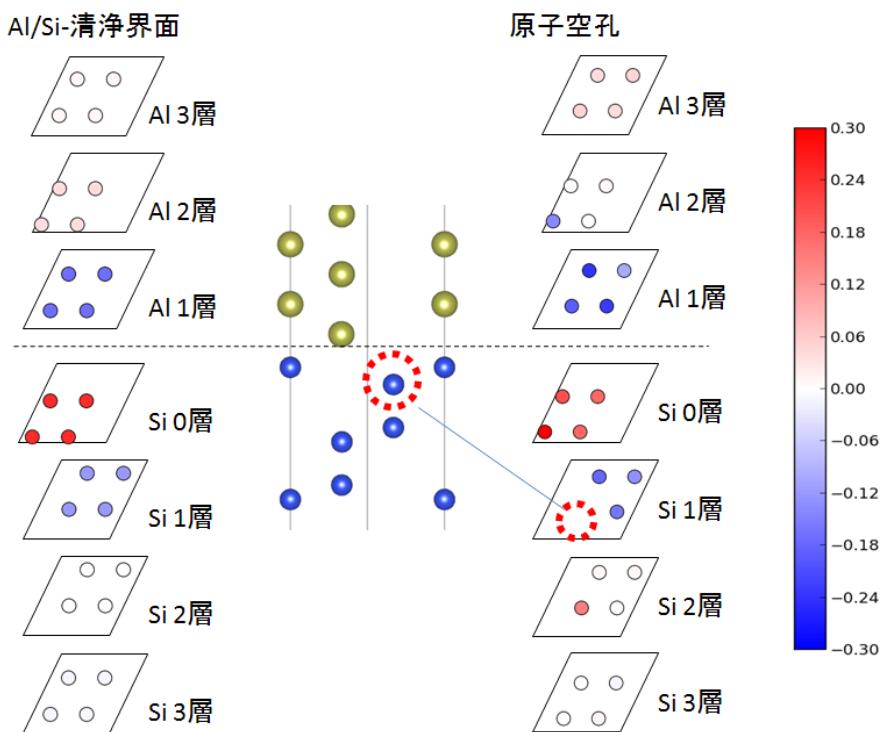


図 3.32: 計算により得られた V_{Si} を持つ Al/Si 界面での Mulliken charge の中性値からの変化。 2×2 ユニットセルの断面図で表わす。中央の図は z 軸方向の原子配置の概要であり、左が清浄界面での変化、右が原子空孔形成時の変化となる。原子空孔は点線で囲んだ位置に形成される。

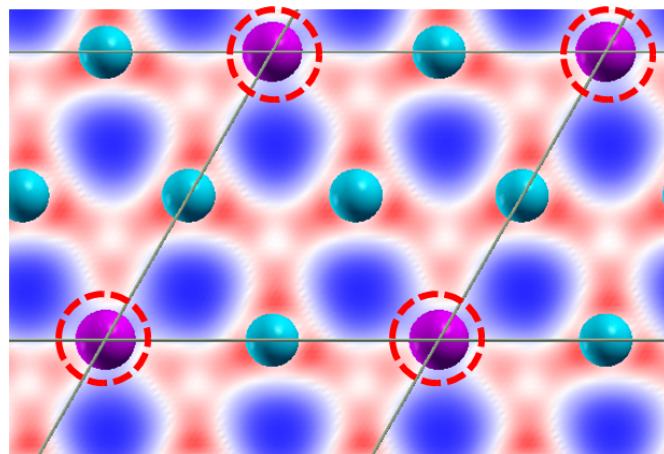


図 3.33: Al/Si 界面における置換 Al 原子周りの電荷密度。置換 Al が形成された位置の断面で描いている。

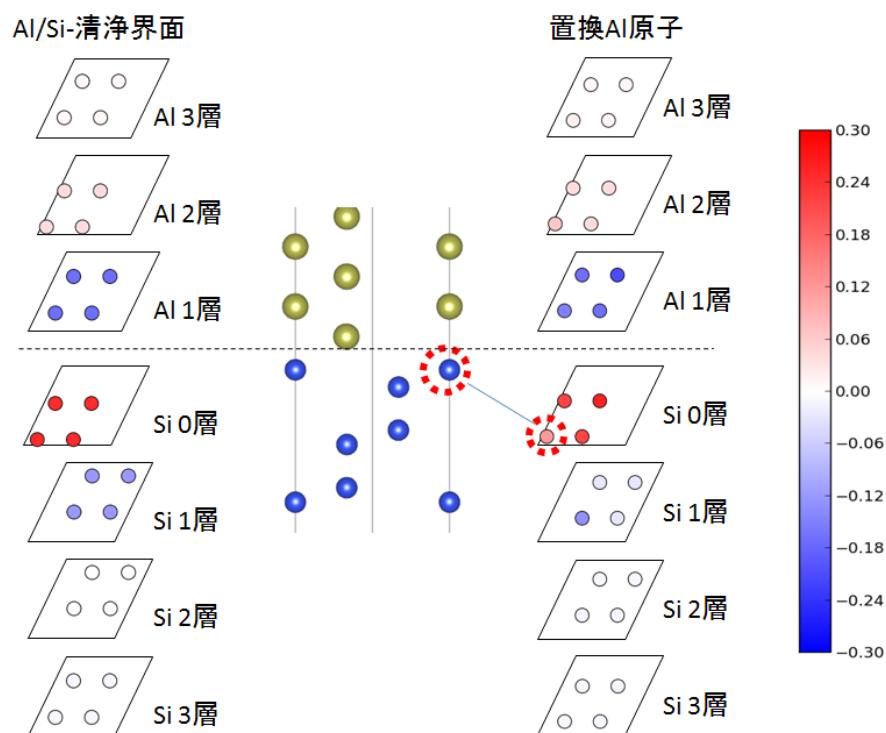


図 3.34: 計算により得られた Si_{Al} を持つ Al/Si 界面での mulliken charge の中性値からの変化。 2×2 ユニットセルの断面図で表わす。中央の図は z 軸方向の原子配置の概要であり、左が清浄界面での変化、右が置換 Al 原子形成時の変化となる。点線で囲った位置が Al 原子を置換した位置になる。置換 Al 原子は周りの原子と結合をつくるために電子を奪おうとし、結果的に Al1 層から Si0 層だけの電荷移動だけとなり SBH が下がる。

なるにつれて SBH は増加しているため、Au/Si 界面とは異なる結果となっている。本論文での Al/Si 界面における計算結果は、乱れが形成された場合でも清浄界面位置から SBH が殆ど変わらない結果となっており、理想係数が小さい場合に特定の SBH 値に結果が集中している実験結果と矛盾しないものとなっている。また、乱れによって SBH の上昇のみが期待された Au/Si 界面の結果とは異なるものであり、金属原子種によって SBH 変調の傾向が異なることを示唆している。

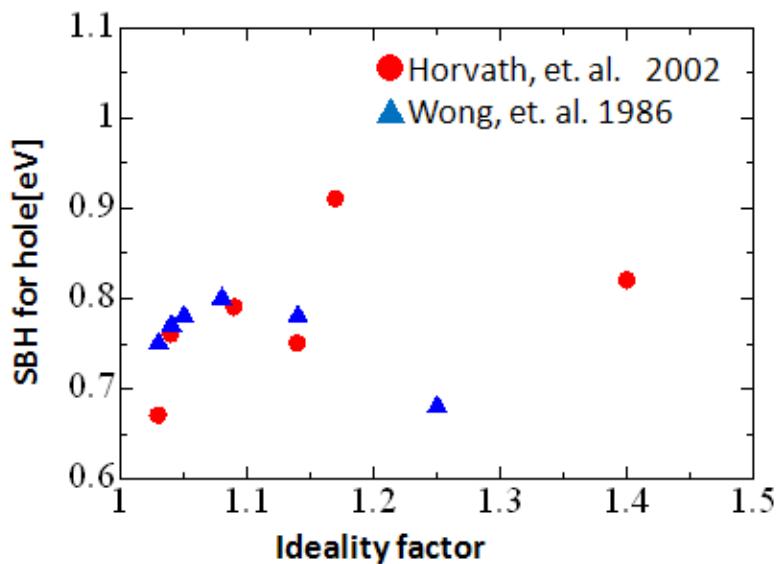


図 3.35: 実験によって観測された Al/Si 界面での SBH と理想係数の関係。[42, 43] より引用。赤丸が Horvath らによる値となり、青三角が Wong らによる値となる。

3.5 Al/Ge 界面における計算結果と議論

最後に、Al/Ge 界面について議論する。図 3.36 に、Al/Ge 界面に各種欠陥を形成した際の形成エネルギーを、欠陥形成位置の界面からの距離の関数として示す。これは、図 3.21 の Al/Si 界面の場合とほぼ同じ結果となっており、半導体原子を Ge にした場合でも欠陥の形成傾向は変わらないことが分かる。

次に、Al/Ge 界面において各種欠陥を最安定位置に形成した場合の SBH を、図 3.37 に示す。清浄界面における SBH を点線で示しており、その値は 0.12eV となっている。第 1 章の図 1.8 や図 1.9 で示したように、Ge 界面では金属のフェルミエネルギーが Ge の価電子帯上端付近に固定されるため、Al/Si 界面よりも SBH が低い結果となったと考えられる。図 3.37 を見ると、Al/Ge 界面に乱れを形成した際の清浄界面からの変化は 0.1eV 以下と

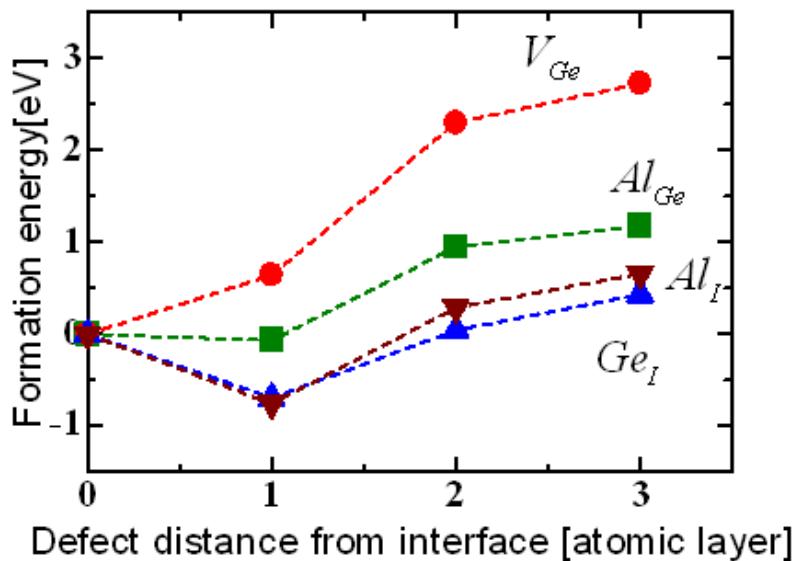


図 3.36: 計算により得られた Al/Ge 界面での欠陥の形成エネルギーの、欠陥の界面からの距離依存性。0 層目に欠陥を形成した時をエネルギーの基準とし、横軸が欠陥形成位置、縦軸が形成エネルギーを表わす。

なっており、乱れによる SBH 変調は殆ど無いことが分かる。これまでと同様に、電荷分布と電荷移動の解析を行う。格子間 Ge と格子間 Al での Mulliken charge の変化を図 3.39 と図 3.40 にそれぞれ示す。どちらの場合も、Ge 1 層目に形成された格子間原子周辺では電荷の変化があるが、Au/Si 界面のような層間での大きな電荷移動はなく、SBH 変調が起きないという結果と矛盾しない。

Al/Ge 界面に原子空孔を形成した際の電荷分布を図 3.41 に示す。Si 界面の場合と異なり、Al/Ge 界面では原子空孔は Al と接している Ge 層に形成される。図 3.41 では原子空孔位置を点線で示しているが、このすぐ下の原子が移動して隣同士で結合を作ろうとし、通常の sp^3 軌道とは異なる形の電荷分布が形成されている。これは、Si 界面の場合では見られなかったものであり、Si に比べて Ge が結合が弱く柔らかいことが関係していると考えられる。

実験で観測された Al/Ge 界面における理想係数と SBH の関係を図 3.42 に示す。Au/Si や Al/Si 界面と異なり、Al/Ge 界面では理想係数は 1.2 程度となり、それよりも均一または乱れた界面を形成することができない結果となっている。このとき、電子に対する SBH はほぼ一定値になっており、Ge のバンドギャップが約 0.67 であるため、金属のフェルミエネルギーが Ge の価電子帯上端に固定されていることが分かる。つまり、Al/Ge 界面は、清浄な界面を形成することが難しい上に、乱れが存在したとしてもホールに対する SBH が価電子帯上端から変調しないことが実験でも示されており、今回の計算結果と一致している。

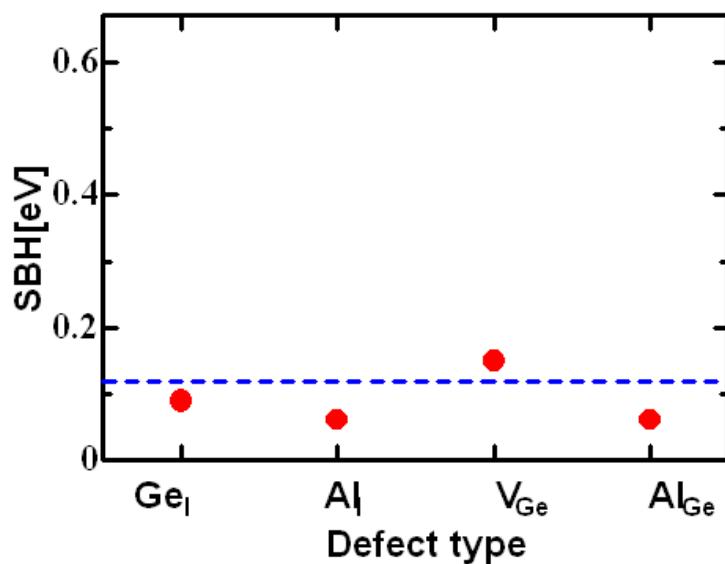


図 3.37: 計算により得られた Al/Ge 界面での SBH。各欠陥を最安定位置に形成した際の SBH。

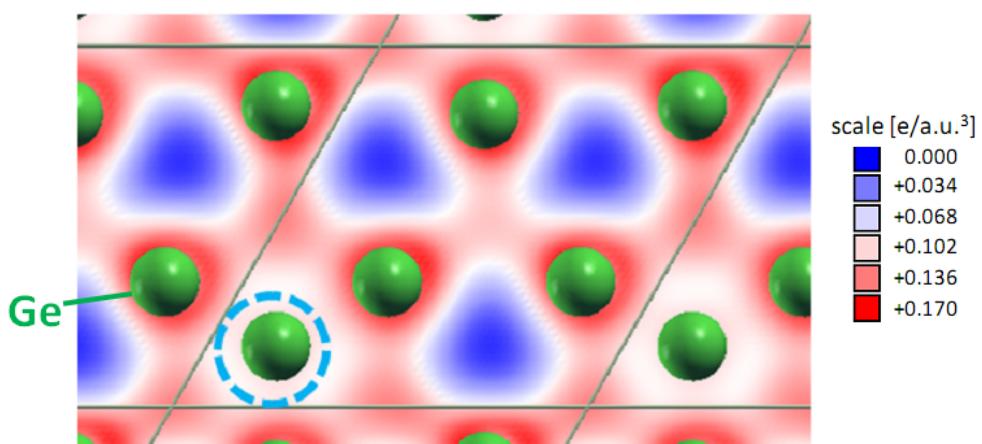


図 3.38: Al/Ge 界面における格子間 Ge 周りの電荷密度。格子間 Ge が形成された位置の断面図で描いており、格子間 Ge は点線で示している。

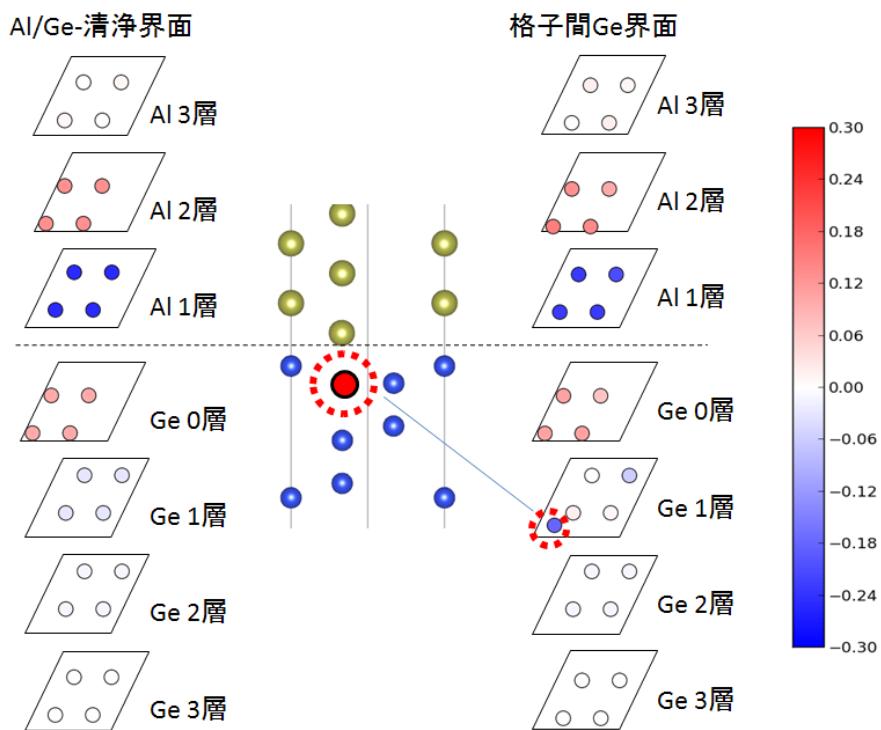


図 3.39: 計算により得られた Ge_I を持つ Al/Ge 界面での Mulliken charge の中性値からの変化。 2×2 ユニットセルの断面図で表わす。中央の図は z 軸方向の原子配置の概要であり、左が清浄界面での変化、右が格子間 Ge 形成時の変化となる。清浄界面と比べて層間での大きな電荷移動は起こらない。

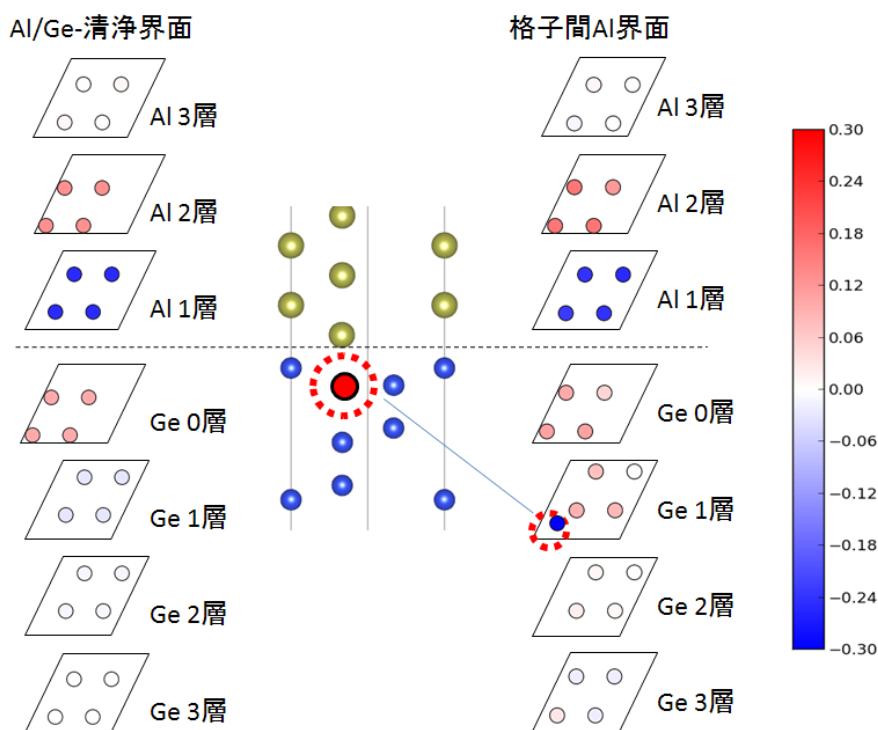


図 3.40: 計算により得られた Al_I を持つ Al/Ge 界面での Mulliken charge の中性値からの変化。 2×2 ユニットセルの断面図で表わす。中央の図は z 軸方向の原子配置の概要であり、左が清浄界面での変化、右が格子間 Al 形成時の変化となる。清浄界面と比べて層間での大きな電荷移動は起こらない。

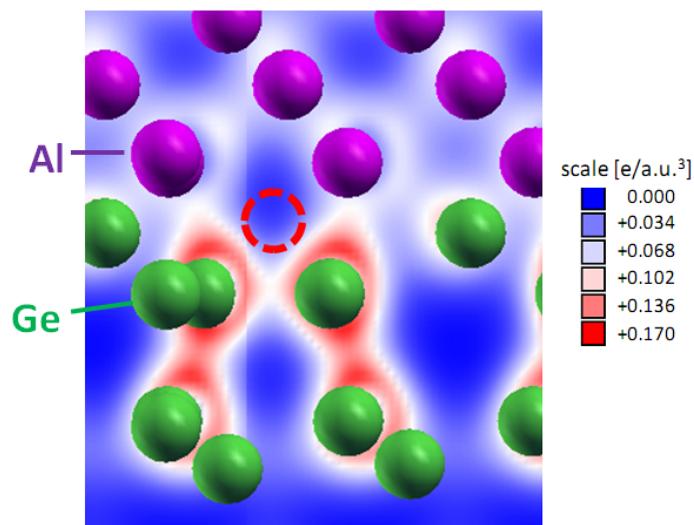


図 3.41: Al/Ge 界面における原子空孔周りの電荷密度。原子空孔が形成された位置の縦の断面図で描いており、原子空孔位置は赤の点線で示している。

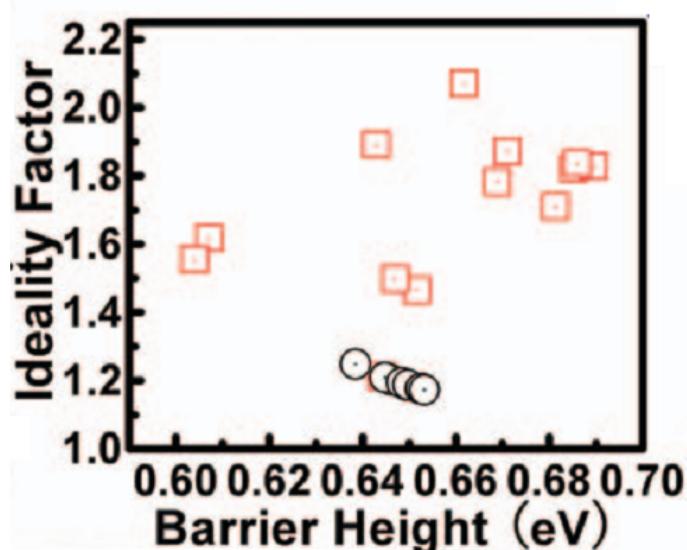


図 3.42: Yu らによって得られた、Al/Ge と Al/GeO₂/Ge 界面における理想係数と電子に対する SBH の関係。[44] より引用。黒丸が Al/Ge 界面での結果であり、赤い四角は Al/GeO₂/Ge 界面における結果となる。

3.6 結論

Au/Si 界面には、加熱等により点欠陥が発生する。このうち、 V_{Si} や Au_{Si} は界面のみに存在し、MIGS の中に埋もれることで清浄界面の SBH を変調することはない。一方、格子間型の点欠陥の Si_I と Au_I は界面から内部に渡って存在し、Si のダングリングボンドを作る。このダングリングボンドから Au 側へ電子が移動することで、SBH を約 0.2eV 上昇させる。Au/Si 界面では、乱れは SBH を上昇させる方にだけ働くこと、その上昇が 0.2eV 程度だということは、実験結果と符合している。この結果は、乱れた Au/Si 界面においては、乱れの主体の 1 つは Si のダングリングボンド状態になるべきであり、この時 SBH(つまり CNL) は、DIGS のようなメカニズムでその値が決まるようになることを意味している。

本研究では、同様に Al/Si, Al/Ge 界面での乱れによる SBH の変調も調べた。その結果、Al/Si 界面では、格子間型の点欠陥による SBH の大きな変化は得られなかった。その原因是、元々の清浄界面位置での SBH が、欠陥で生まれる Si ダングリングボンドのエネルギー位置とほぼ同じであるためであると考えられる。一方、Al/Ge 界面ではいずれの点欠陥によっても乱れは見られなかった。Ge のダングリングボンド位置は解析していないが、この界面では Ge の CNL によるピニングが強いことが重要だと思われる。実際、次章で見るようく、 Fe_3Si/Ge 界面、 Sn/Ge 界面においても、乱れは SBH を殆ど動かさない。

第4章 金属/Ge界面におけるフェルミレベル ピニングの破れ

4.1 背景

この章では、半導体材料として Ge を用いて、最近発見されたフェルミレベルピニングの破れについて考える。特に、ピニングが外れた最初の発見例である $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}$ 界面と、より大きくピニングから外れた Sn/Ge 界面について議論し、実験との比較を行う。

4.1.1 Fe_3Si シリサイドについて

シリサイドは、金属原子と Si 原子による化合物であり、デバイスにおいてはシリコン基板上に金属を乗せ熱を加えることによって生成する。シリサイド化合物は、生成条件によって様々な組成相を取り、その物性も異なったものとなる。一般に金属となることが多いが、半導体や絶縁体の性質を持つものもある。シリサイドを作る原子種は図 4.1 のようになっている。我々のグループの先行研究で、シリコンの価電子 (3p 軌道) が金属原子の非占有な d 軌道に移動する場合にはシリサイドが安定に形成されることが分かっている [45]。このため、最外殻の d 軌道が電子で埋まっている Au などは通常はシリサイドを作らない。なお、極薄膜などの特殊な状況では Au などもシリサイドを形成することができるることも知られている [46]。

シリサイドは用いる金属種によって様々な性質を持つが。鉄シリサイドは、Fe が強磁性であるために自身も強磁性を持ったシリサイドとなり、スピントロニクスへの応用が期待されている。図 4.2 に、Berling らによって観測された $\text{Fe}_{1+x}\text{Si}_{1-x}$ の磁気モーメントを載せる [47]。原子の比率を表わす x の関数として磁気モーメントを表わしており、 $x = 0.5$ の場合が Fe_3Si の比率となる。Fe バルクでの磁気モーメントは $2.2\mu_B/\text{atom}$ であり、図では $x = 1$ の場合に対応する。 $x = 0.5$ の場合は $1.6\mu_B/\text{atom}$ となっており、Fe バルクの $3/4$ 程度の値であるが十分強磁性と言える。

今回用いる Fe_3Si は、図 4.3 に示すような DO_3 構造を持つ物質であり、ユニットセル内に鉄原子が 3 つ、Si 原子が 1 つある。ユニットセル内の鉄原子は Si 原子との位置関係で 2 種類に分かれしており、最近接原子が (Fe_4 個 + Si_4 個) の 8 配位の鉄原子がユニットセル内に 2 つ、最近接が Fe_8 個で Si とは隣合わない鉄原子が 1 つある。本論文では、Si と隣合う鉄原子を Fe_1, Fe_3 と呼び、Fe とのみ隣合う原子を Fe_2 と呼ぶ。なお、Si 原子の最近接は鉄原子 8 個であり、バルク内で Si 原子同士が隣合うことはない。この構造について Mulliken

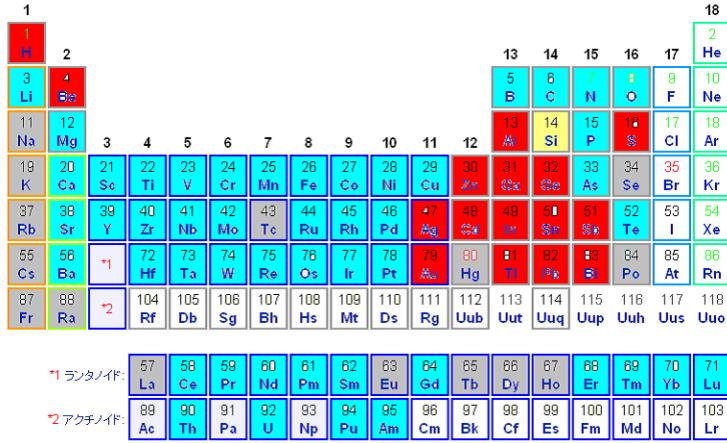


図 4.1: シリサイドが形成される原子に関する周期表の色分け。青色で塗られた原子はシリサイドを形成するが、赤色で塗られた原子はシリサイドを形成しない。

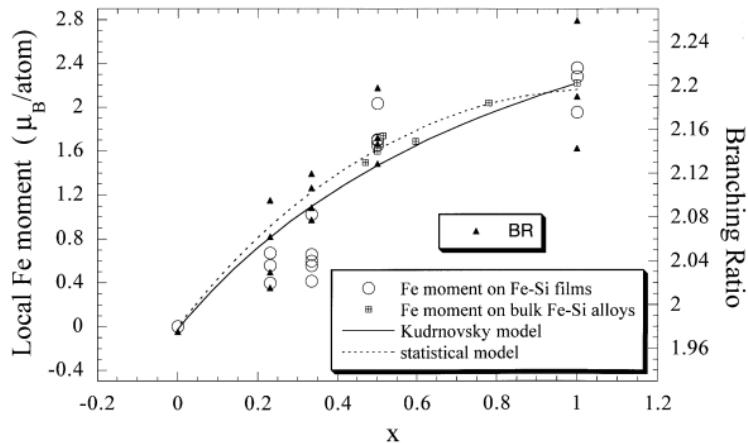


図 4.2: Berling らによって得られた $\text{Fe}_{1+x}\text{Si}_{1-x}$ の磁気モーメントの実験値 [47]。
 $x = 0.5$ のとき Fe_3Si の組成となり、そのときの磁気モーメントは $1.6 \mu_B/\text{atom}$ 程度となる。

chargeを見てみると、表4.1に示す通り Fe2とSiから電荷が減少し、Fe1とFe3に電荷が集まっていることが分かる。これは、Siの電子が減少するという先述した我々のグループの様々なシリサイドに対する先行研究と一致している[45]。また、この傾向はLMTO法によってMuffin Tin球内の電荷として求めた先行研究とも定性的に一致する[48]。一方、GGAで計算した磁気モーメントは $1.5\mu_B/\text{atom}$ で、実験値ともよく一致している。

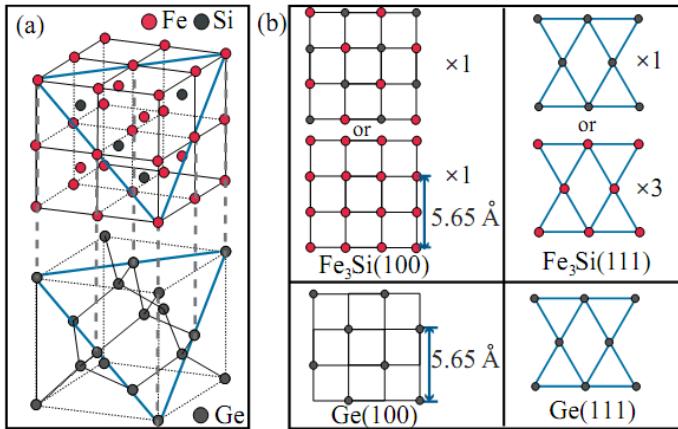


図4.3: 左:Fe₃SiとGeの結晶構造と、右:(001)及び(111)界面での原子配置。[27]より引用。

表4.1: 計算によって得られた、Fe₃SiバルクのMulliken chargeの中性値からの変化。

原子種	電荷変化量
Fe1	0.22
Fe2	-0.19
Fe3	0.22
Si	-0.25

4.1.2 Fe₃Si/Ge界面でのSBHの実験

Fe₃SiがとるDO₃構造はダイヤモンド構造とよく似た構造となっている。また、Fe₃Siの格子定数はGeとほぼ一致しているため、Fe₃Si/Ge界面では格子不整合の起きない、原子レベルで整った界面の形成が期待できる。そのため、スピントロニクスへの応用を目指し、Fe₃Si/Ge界面での研究が行われてきた。その中で、最近KasaharaらによってFe₃Si/Ge(111)界面において、正孔に対するSBHがピニングを破ってオーミック接触とならず、0.2eV程度のバリアを持ったショットキー接觸となる実験例が報告された[49]。特に、基板の接觸

面積によってこの SBH は異なる値をとる結果となっており、ショットキー接触は基板面積が小さいとき、及び熱で界面をアニールする前のみ観測される。このため、図 4.4 のモデルのように、ショットキー接触となる界面では乱れ・格子不整合・別相の挿入などは起きていないと考えられる。

一方、最近、Lin らによってシリサイド/金属界面における SBH の決定には、シリサイドの界面における”金属ダンギングボンド”を考慮に入れる必要性があることが提唱された [50]。これは、シリサイド/Si 界面におけるフェルミレベルピニングが他の界面よりも弱いことや、 NiSi_2/Si のように界面構造（一面または二面）によって SBH の値が異なることも呼応している [51]。そのため、 $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}$ 界面でピニングが起きず、SBH が値を持つことを理解するためには原子レベルでの界面構造を考慮に入れる必要がある。

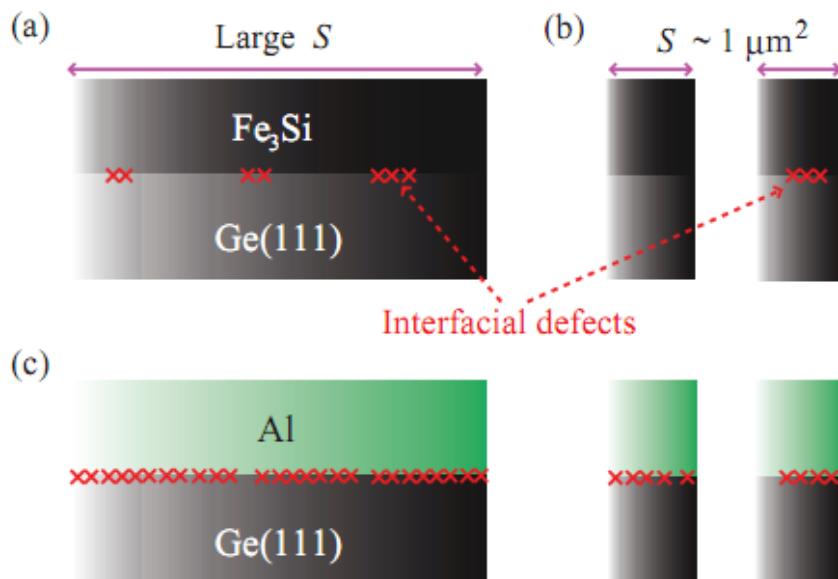


図 4.4: $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}(111)$ 界面の基板サイズと欠陥の関係についてのモデル。[49] より引用。このモデルでは、欠陥部分ではオーミック接触になると考えられるので、電流はそこを流れ、全体の電流・電圧特性は欠陥部分だけで決まる。

4.1.3 Sn バルクの構造と Sn/半導体界面について

Sn は、Si や Ge と同じ 14 族の原子であるが、常温常圧では半導体ではなく金属となる。この金属スズは -Sn と呼ばれ、正方晶の結晶である。デバイスの電極金属として Sn を用いる場合は、この -Sn が使われる。ところが、13.2 以下の低温の場合は -Sn になり、これはダイヤモンド構造をもつ半導体である。 -Sn のバンドギャップは約 0.1eV と小さ

い。また、161 以上 の高温では γ -Sn となり、これは斜方晶の結晶である。しかし、この γ 構造については実現しないと考えられるために本研究では考慮しない。

及び の構造のユニットセルと原子配置を図 4.5 に載せる。(a) が β -Sn であり、(b) が α -Sn となる。 β -Sn の格子定数は、実験値では $a=b=5.812$, $c=3.157\text{\AA}$ である [52]。この格子定数を単位ベクトルの基底にとると

$$\begin{aligned} &(0.000 \ 0.000 \ 0.000) \\ &(0.500 \ 0.500 \ 0.500) \\ &(0.500 \ 0.000 \ 0.250) \\ &(0.000 \ 0.500 \ 0.750) \end{aligned}$$

の位置に存在することになる。一方、 α -Sn は、2 章で述べた Si と同じダイヤモンド構造であり、格子定数の実験値は 6.489\AA である [36]。

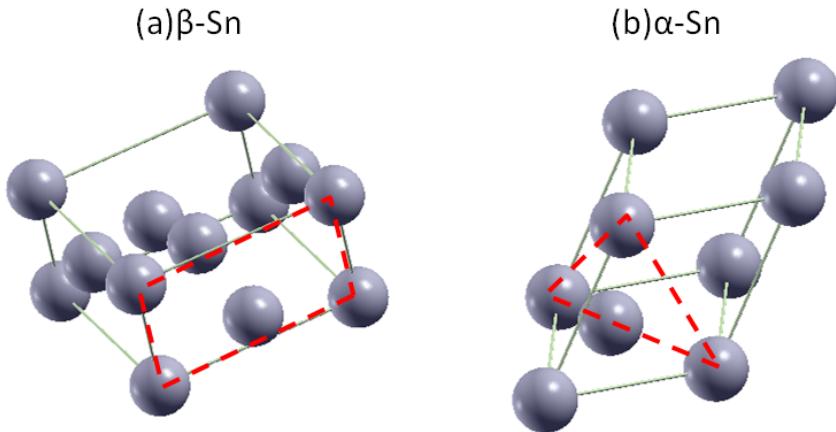


図 4.5: Sn のバルクにおける原子配置。(a) が β -Sn であり、(b) が α -Sn である。赤破線は、後に界面として用いる面を示しており、(a) は β -Sn(100) 面、(b) は α -Sn(111) 面である。

ところで、Sn は他の半導体上ではユニークな振る舞いを見せる。バルク Sn の場合、 β -Sn は常圧で 13.2 以上になると α -Sn に変化する。しかし、CdTe や InSb の上に Sn を成長させた場合は、 β -Sn 構造がより高い温度まで安定であることが知られている [53, 54]。この、CdTe や InSb 上での β -Sn 構造転移温度は、成長温度や膜厚によっても変わってくる。例えば、図 4.6 に Reno らによって実験で得られた、CdTe 上に Sn を 750\AA 成長させた際の、成長温度と転移温度の関係を載せる [53]。これによれば、成長温度の違いによって、 β -Sn の転移温度は $65 \sim 110^\circ\text{C}$ 程度で変化することがわかり、どの場合でもバルクの 13.2 よりは高い転移温度となっている。

次に、Si(111) 上に成長させた実験について詳しく述べる。Si 上では、Si(111) 面の最安定構造である 7×7 表面上に β -Sn が成長すると、 $\sqrt{3} \times 1$ または $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 状に β -Sn が成長すると考えられている [55]。図 4.7 は、文献 [55] から Sn/Si 界面構造について引用した

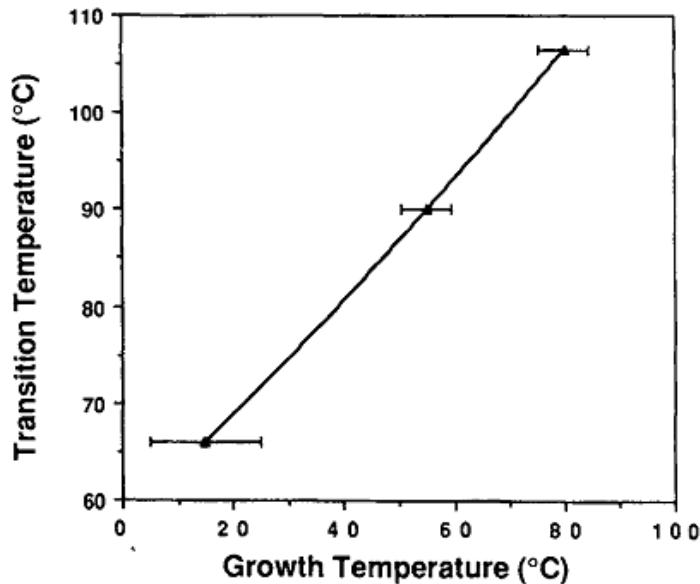


図 4.6: Reno らによって得られた、CdTe 上に Sn を成長させた際の、成長温度と構造転移温度の関係。[53] より引用。

ものである。点線が $-Sn$ の (001) 面を表し、 $-Sn$ バルクでは長方向が 5.812\AA 、短方向が 3.175\AA である。 $\sqrt{3} \times 1$ 界面の場合、 $-Sn$ の格子定数を考慮すると、最大 17.3% の格子不整合が生じる。一方、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 界面の場合、 $\sqrt{3} \times 1$ 界面と比べると 30° 傾いた配置となり、このときの格子不整合は最大で 4.5% である。実験では、室温で Si(111)- 7×7 面上に成長させた場合は (a) の $\sqrt{3} \times 1$ のようになるため、Sn は表面 Si の真上にある T1 サイトに乗ることになる。これに対して、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 界面は、Si 上に Sn を 0.6ML だけ蒸着させた後に、550 $^\circ\text{C}$ でアニールすることによって得られ、その後に Sn を成長させていくことになる。これら 2 つの界面は、基板の成長温度や熱処理、Sn の供給量によりどちらも実現可能なため、界面構造による薄膜構造制御の手法として知られている。

また、Wang ら [56] によって、Si(111) 上には $-Sn$ 構造が 3.5ML までは存在しうることが分かっている。図 4.8 に、Wang らによって得られた、Si(111) 上に Sn を成長させた際の STM 像を示す。(I)b は Sn を 0.6ML だけ蒸着させた $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ であり、(I)c は Sn を 1.2ML 成長させて作成した $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ 界面となる。なお、 $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ 界面は、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 界面を形成後に 1.2ML まで Sn を蒸着させて 500 $^\circ\text{C}$ でアニールすることによって作成する。どちらも周期構造が明確にわかる STM 像となっている。(II) は、(I) から Sn を 2.5ML まで成長させたときの STM 像となり、(I) と比べて秩序が乱れていることが分かる。また、サイト間が三日月型で結ばれていたり、リングを形成している箇所が見られる。(III) は、(II) から更に Sn を蒸着させ、3.5ML まで成長したときの STM 像である。このとき、中央から左上方向では、(I) や (II) 由来の秩序は確認できない。一方、右下方向ではうっすらと確認できることに加え、(II) で見られたのリング状の構造も確認できる。Wang らは、このリン

グ状の構造は $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Sn 構造由来のものだとしており、3.5ML 以上に成長させた場合は観測されなくなる。

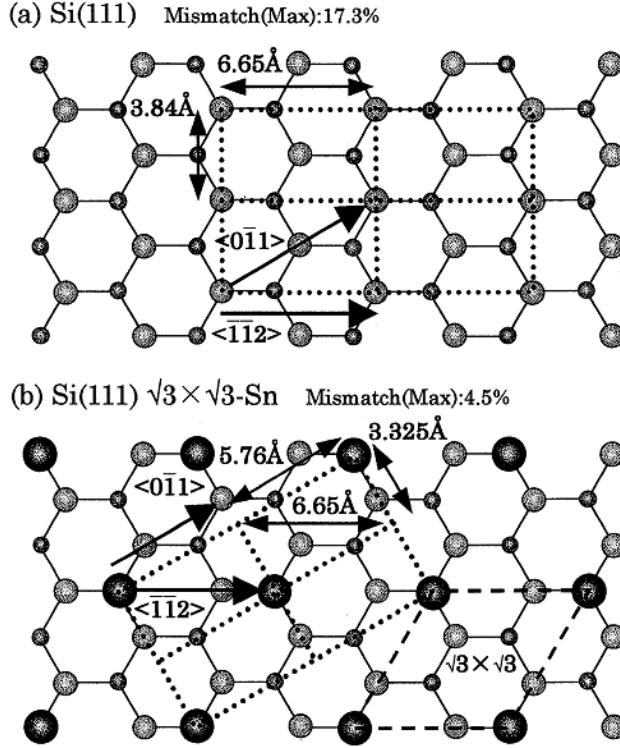


図 4.7: (a)Si(111)- 7×7 上にできる $\sqrt{3}\times 1$ 界面と、(b) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 界面の概略図。図中の距離は、Si(111) 上での距離となり、点線が $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Sn の (001) 面を表す。[55] より引用。

4.1.4 Sn/Ge 界面での SBH の実験

ここでは、序章でも紹介した Suzuki ら [28] の実験について詳しく説明する。この実験で Sn は、室温かつ 10^{-3} Pa 以下の真空中で、Ge 上に電子銃によって蒸着されており、その厚さは 700nm である。図 4.9 に、Suzuki らによって得られた Sn/Ge 界面での SBH と、アニール温度による SBH 変調の関係を示す。ここで SBH は電子に対する値を描いている。Suzuki らの実験は、Sn/Ge 界面のほかに Al/Ge 界面、Au/Ge 界面についても SBH を測定している。図 4.9(a) には、Sn/Ge 界面での SBH が赤丸で、Al/Ge 界面と Au/Ge 界面の SBH が青四角で示されている。また、白丸は参考文献からのデータであり、本論文でも引用している Dimoulas ら [17] や Nishimura ら [18] の文献値などが記入されている。破線は、スロープパラメータ $S = 1$ となるショットキー極限を表しており、金属の性質のみで SBH が決定される状態である。このように、Sn/Ge 界面の SBH はあたかもショットキー

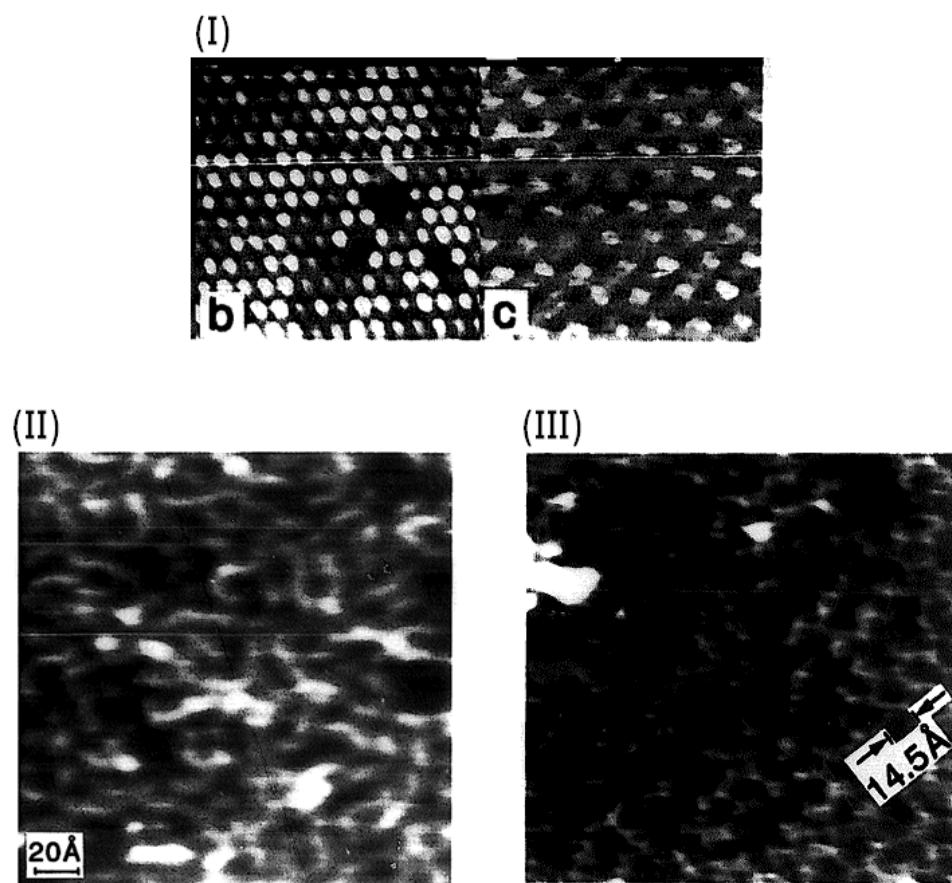


図 4.8: Wang らによって得られた、Si(111) 上に Sn を成長させた際の STM 像。
(I)b が Sn を 0.6ML だけ蒸着させた $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 界面、(I)c が Sn を 1.2ML 成長させて作成した $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ 界面となる。(II) は Sn を 2.5ML 成長させたときの STM 像であり、(III) は 3.5ML 成長させたときのものとなる。[56] より引用。

極限に近い値となっており、バーディーン極限と考えられるGeの強いピニングから予想される値とは大きく異なっている。続いて、図4.9(b)に、Sn/Ge界面形成後にアニールを行った際のSBHの変化を、アニールの温度ごとに示す。アニール温度が150°C以上の場合にSBHが上昇し、その後も温度を上昇させるにつれて電子に対するSBHが上昇していくことから、Geのピニングから外れたSBHが観測された界面は熱的に安定でないことが分かる。Suzukiらは、GeとSnの固溶度が低いことから、室温成長の場合は界面で混晶化が起きずSBHがピニングから外れるが、高温の場合は混晶化が起きてピニングされるという提案をしている。しかし、Fe₃Si/Geの場合と同様に、界面の詳細な構造は分かっておらず、SBH変調の原因は明らかではない。

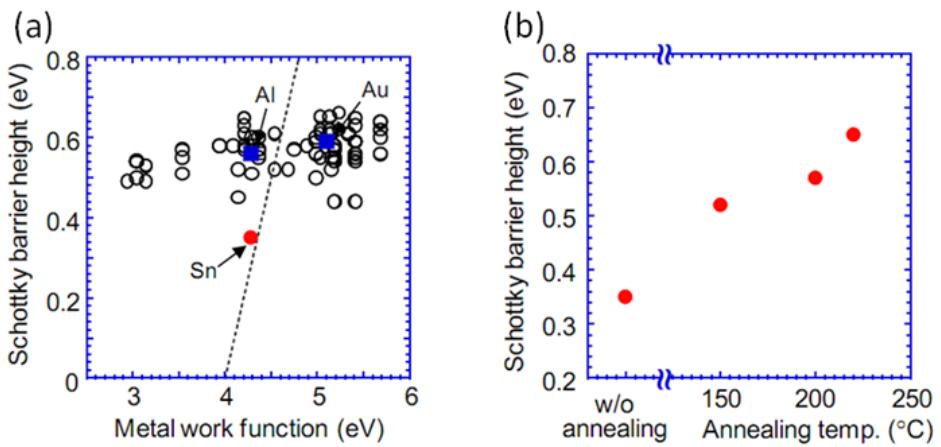


図4.9: Suzukiらによる(a)Sn/Ge界面でのSBHと、(b)アニール温度によるSBHの変化 [28]。図1.12の再掲。

4.2 目的

ほとんどの金属に対してSBHが一定値にピニングする金属/Ge界面において、ピニングしないFe₃Si/GeやSn/Geは特異な界面であるが、ピニングが破れる理由は未だ明らかでない。そこで本章では、第一原理計算を用いて、Fe₃Si/Ge(111)、Sn/Ge(111)界面におけるSBH変調の原因を解明する。

4.3 Fe₃Si/Ge界面における計算結果と議論

4.3.1 界面モデルとその安定性

図4.10に、GeとFe₃Siの(111)界面のモデルと、Fe₃Si/Ge界面形成時の例を示す。図4.10(b)に示すように、Fe₃Si(111)面は界面に来る原子によってFe1,Fe2,Fe3,Siの4種類の

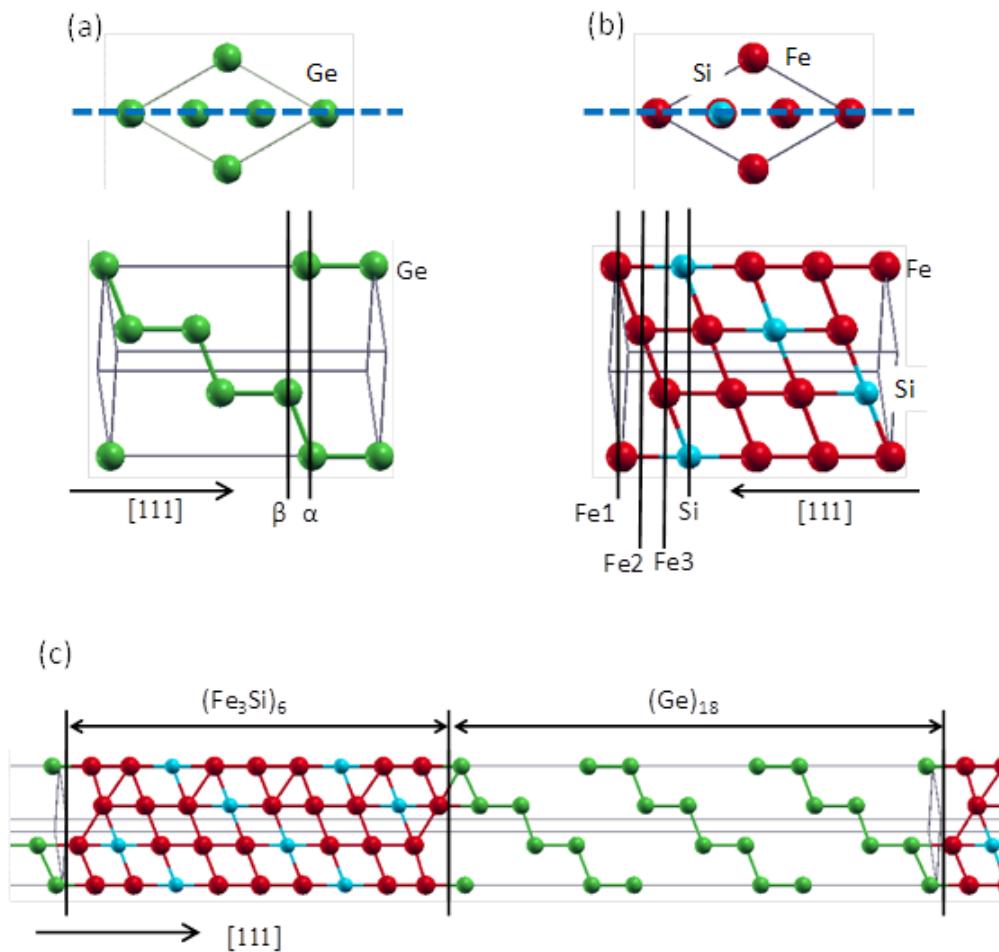


図 4.10: 計算に用いる Ge と Fe_3Si の (111) 界面のモデル。(a) と (b) はそれぞれ、 Ge と Fe_3Si の (111) 方向の断面図(上図)と横から見た図(下図)となる。(c) は、 Fe_3Si の $\text{Fe}1$ 表面と、 Ge の 表面を組み合わせた - $\text{Fe}1$ 界面の超格子構造である。

界面が考えられる。これに加えて、図4.10(a)のようにGe(111)面はダングリングボンドの本数によって2つの界面が考えられ、ダングリングボンドが1本のものを一面、3本のものを一面と呼ぶ。そのため、界面原子の組み合わせによって計8種類の界面が期待される。これらを、GeとFe₃Siの界面原子により-Fe1や-Siのように記述する。本節ではこの8種類の界面について、それぞれ界面の構造最適化を行った超格子膜を作成し、それぞれの界面の安定性を比較する。界面の安定性の比較には供給原子の化学ポテンシャルを関数とした相図を用いるが、-Fe1と-Fe1のようにFe₃Si側の界面が同じものは超格子膜を構成する原子数が全く同じになってしまふため、ひとつの相図上では比較できない。そこで、ここでは、Ge側の界面原子の違いによって一面と一面に分けて相図を作成する。相図の作成には形成エネルギーを用いる。形成エネルギーFは

$$F = E_{\text{tot}} - N_{\text{Ge}}\mu_{\text{Ge}} - N_{\text{Fe}}\mu_{\text{Fe}} - N_{\text{Si}}\mu_{\text{Si}} \quad (4.1)$$

の式で定義される。ここで、 E_{tot} は計算によって得られた各系での全エネルギー、 N_x と μ_x はそれぞれ系における原子種xの原子数と化学ポテンシャルである[38]。

一面の結果を図4.11(a)に、一面の結果を図4.11(b)に表す。縦軸はFeの化学ポテンシャル μ_{Fe} であり、横軸はGeの化学ポテンシャル μ_{Ge} である。図の縦および横の点線はそれぞれFe及びGeのバルク中での化学ポテンシャルの値を表わし、赤い領域はFe₃Si/Ge界面が界面を壊して相分離せず安定となる領域である。ただし、ここで斜めの点線は、同様にSiの化学ポテンシャルがバルクSiの化学ポテンシャルより小さくなる領域である。原子の供給量と界面の関係をみると、Feの供給量が大きくなるとFe1やFe2界面が安定であり、供給量が少ないとFe3やSi界面が実現する結果となっている。この理由は、次のように説明できる。図4.11(c)は-Fe1界面である。この界面から、Fe原子を1つずつ除いていくと、界面はFe2、Fe3、そしてSiへと変わる。つまり、界面近傍でのFe原子の数はFe1、Fe2界面で多く、Fe3、Si界面で少ない。こうして、相図においては、Feの供給量が多い場合にFe1が実現するという風になっている。

加えて、図には陽には表れないSiの供給量についても考察できる。図に赤色で示されている安定領域の下限は生成熱を用いて求められている。例えば、-Fe3界面の場合、超格子膜全体は、Fe原子17個、Si原子6個、Ge原子20個で構成されているため、生成熱 ΔH_f は

$$\Delta H_f = 17(\mu_{\text{Fe}}^{\text{bulk}} - \mu_{\text{Fe}}) + 6(\mu_{\text{Si}}^{\text{bulk}} - \mu_{\text{Si}}) + 20(\mu_{\text{Ge}}^{\text{bulk}} - \mu_{\text{Ge}}) \quad (4.2)$$

で求められる[38]。ここで、 μ_x^{bulk} は、それぞれの原子種xのバルク中での化学ポテンシャルの値である。図の斜め点線は $\mu_{\text{Si}} = \mu_{\text{Si}}^{\text{bulk}}$ であり、 μ_{Si} がバルクよりも低い値を取るとこの線に垂直に右上方向に動くことになる。つまり、相図の右上に行くにつれてSiが少ない状況、左下はSiが多い状況となる。図を見ると、右上ではFe2が実現し、左下ではFe3が実現することになり、これも界面のFeとSiの比率から考えられる状況と対応している。

さて、計算された図4.11を見ると、界面では、安定領域は全てFe3界面だけからなり、他の界面はエネルギー的に安定領域から1.0eV以上離れている。このため、界面を形成した場合は-Fe3界面のみが実現すると考えられる。一方、界面では、安定領域は3種

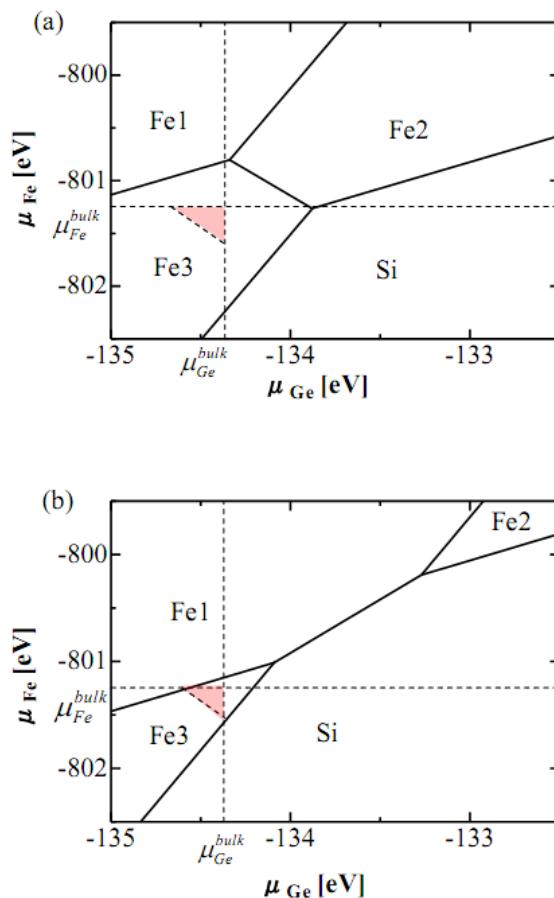


図 4.11: 計算で得られた Fe₃Si/Ge(111) 界面の相図。(a) は -Ge 界面における相図であり、(b) は -Ge 界面における相図である。縦軸と横軸は、それぞれ Fe と Ge の化学ポテンシャルである。真空中で各原子が孤立しているときの化学ポテンシャルは、 $\mu_{\text{Fe}} = -792.06 \text{ eV}$, $\mu_{\text{Ge}} = -129.60 \text{ eV}$ となる。また、各原子が単体で最安定のバルク構造の場合は、 $\mu_{\text{Fe}} = -801.25 \text{ eV}$, $\mu_{\text{Ge}} = -134.36 \text{ eV}$ であり、図中に点線で示した位置となる。

類の界面に渡っていて、安定な界面は Fe₃ だけでなく Fe₁ や Si 面も実現可能となっている。様々な構造の中で -Fe₃ 構造が安定な理由の 1 つには Si-Ge 結合の存在がある。原子間結合は、Si-Ge で 3.08eV、Fe-Ge で 2.18±0.30eV であり、Si-Ge 共有結合によるエネルギー得は大きい [57]。

4.3.2 バリアの界面構造依存性

図 4.12 に、計算によって得られた Fe₃Si/Ge(111) 界面の SBH を示す。-Fe₃ 界面が最も SBH が高く約 0.1eV となっている。他の界面は、界面も含めほぼ 0.0eV となっており、Ge 値電子帯上端へのフェルミレベルピニングが起きていると推測される。-Fe₃ は、界面では最安定の構造であったため、実験でのショットキー接触の実現はこの界面が実現されたためと考えられる。

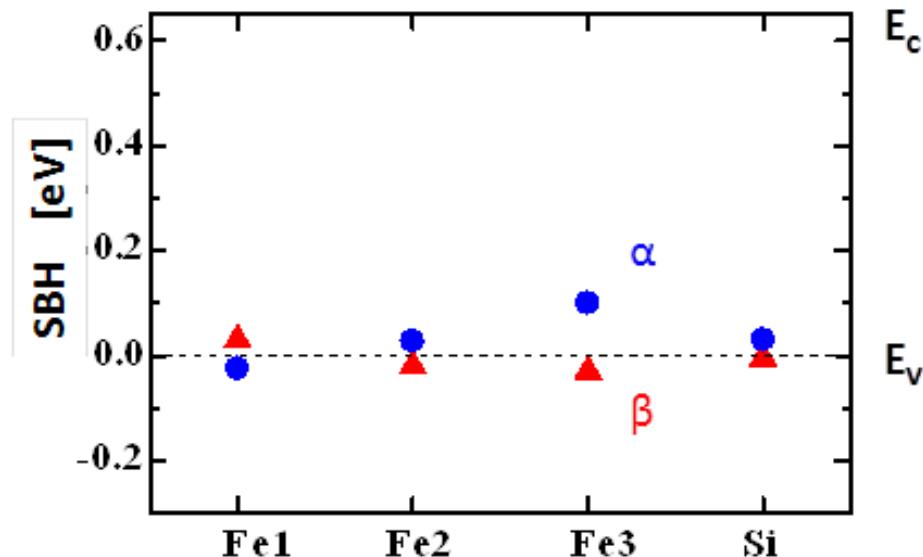


図 4.12: 計算で得られた Fe₃Si/Ge(111) 界面のホールに対する SBH。青丸が 界面での SBH を表わし、赤三角が 界面での SBH を表わす。点線は 0eV を示し、Ge の価電子帯上端のエネルギー位置 E_v となる。

次に、文献 [49] にて指摘されているように、Fe₃Si/Ge 界面に欠陥が発生した場合の SBH を検討する。Ge の欠陥としては、原子空孔が発生しやすいこと、フェルミレベルピニングの原因となりうることが知られている [22, 58–60]。そこで、図 4.13 に示すような界面を用いて、原子空孔が形成された場合の SBH を計算した。ショットキー接触が実現していたのが -Fe₃ だった点を踏まえ、界面において原子空孔をそれぞれの界面近傍に形成する。原子空孔形成位置は、図 4.13 に点線で示すように、Fe₃ と Si 界面では Ge の最も界面側の層に形成され、Fe₁ と Fe₂ では界面から 1 層下の層に形成される。また、原子空孔を形成す

るため、ユニットセルの大きさを(111)界面の (2×1) に拡張して計算を行った。 $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}$ に原子空孔ができた場合のSBHを図4.14に載せる。原子空孔を形成した際のSBHを三角で記す。また、参考として $-\text{Fe}_3$ でのSBHを青丸で載せている。原子空孔を形成した際のSBHはどの界面においても清浄界面の Fe_3 より低いため、文献[49]の考察と矛盾は生じていない。また、この結果は、空孔の欠陥が存在しても、 $-\text{Fe}_3$ 界面でない限り、SBHはピニング位置を変えないことを示している。

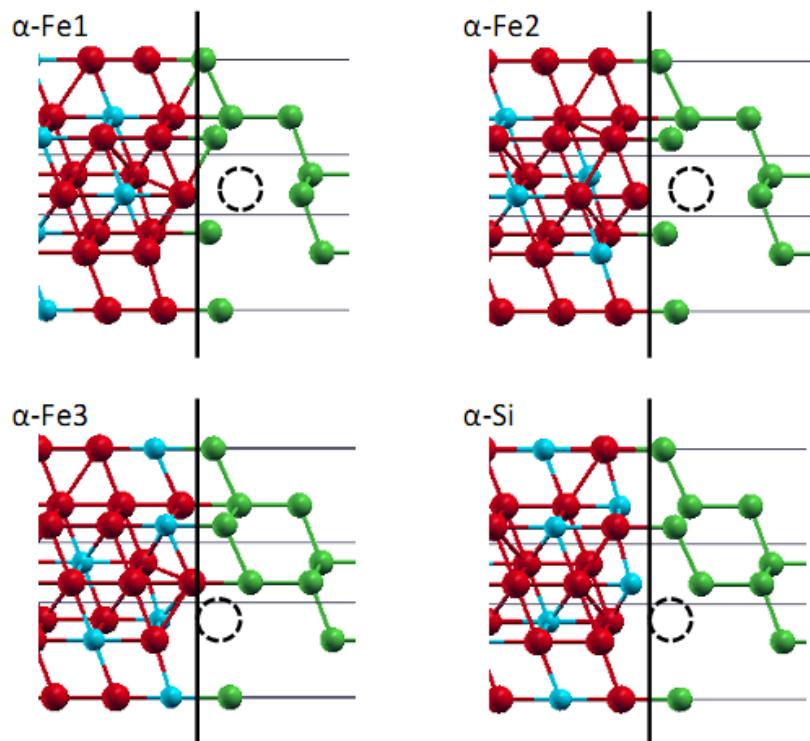


図4.13: 計算に用いる原子空孔形成位置のモデル。 (2×1) 界面で計算を行っており、点線が原子空孔形成位置を示す。

4.3.3 SBH変調の起源

$-\text{Fe}_3$ 界面でのみSBHが大きくなっている理由を、ここでは電荷分布を解析して調べる。図4.15は各種の界面における価電子の電荷分布を表したものである。4つの界面とも、 Fe_3Si 内部では電荷が各原子の周りで球状に分布しているだけでなく Fe_3Si の領域内に一様に分布している。これに対して、 Ge 層では電荷が原子を中心に正四面体方向に強く局在して分布しており、 sp^3 結合が確認できる。また、各界面とも上から一層目の Ge 原子と、 Fe_3Si の下から2層目にある原子が結合を形成している。これは界面 Ge 原子のダングリングボンドを終端するためであり、 $-\text{Fe}_3$ 界面では Ge-Si 結合が、 $\text{Fe}_1 \cdot \text{Fe}_2 \cdot \text{Si}$ 界面では Ge-Fe

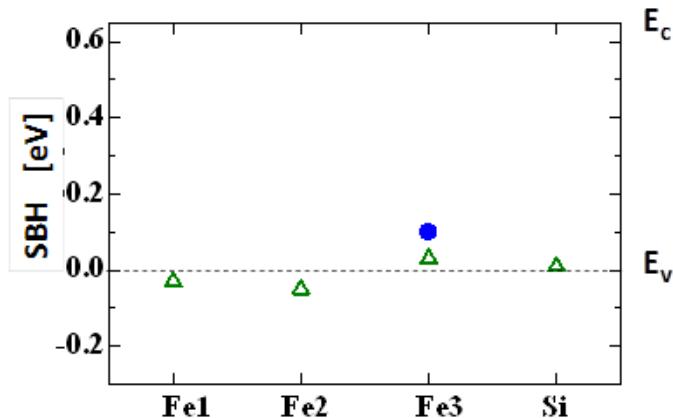


図 4.14: 計算で得られた $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{-Ge}(111)$ 界面に原子空孔を形成した際のホーリーに対する SBH。緑の三角が原子空孔形成時の SBH である。青丸は、清浄界面において最も高い SBH となった、 $\text{-Fe}3$ 清浄界面での SBH の値である。

結合が出来ている。加えて、特に $\text{-Fe}3$ では、Ge の 1 番上の層と 2 番目の層間の電荷密度が減少しており、反対に Fe_3Si 層の下から 2 層目と 5 層目の原子間の電荷が増加している。

次に、図 4.16 に 界面での各界面における Mulliken charge のバルク中の値からの変化を表わす。先述のように、 Fe_3Si はバルクでは、 $\text{Fe}2$ と Si からそれぞれ 0.19 と 0.25 だけ電荷が減少し、 $\text{Fe}1$ と $\text{Fe}3$ は 0.22 電荷が増えるため、それぞれこの値からの変化量を示す。また、Ge はバルクでも原子間の電荷移動は起きないため、価電子数 4 からの変化量である。まず、4 つの界面に共通していることは、 Fe_3Si 側の界面から 2 層目の原子で電荷が増加している点である。この原子は、図 4.15 にあるように界面 Ge 原子と結合を形成している原子である。また、Ge 側の上から 1 層目と 2 層目の原子の電荷が減少していることも共通している。このため、面ではどの界面でも Ge から Fe_3Si への電荷移動が起きている。

ここで、 Fe_3Si 側で最も下の層にある原子について見てみると、 $\text{Fe}1$ と $\text{Fe}3$ では電荷が大きく減少し、 $\text{Fe}2$ では増加、 Si では殆ど変わらない結果となっており、界面によって様子が違う。これは、 Fe_3Si バルクの場合の電荷移動と配位数、そして界面形成時のバルクからの変化によって説明することが出来る。図 4.17 に (111) 界面における Fe_3Si の配位原子についての概略図を載せる。 Fe_3Si のバルクでの配位数は 8 であり、図 4.15 や図 4.16 で示す面では、各原子に対し m 上方向に 1 配位・右上方向に 3 配位・左下方向に 3 配位・下方向に 1 配位となる。図 4.17 の (a) に示すように、 $\text{Fe}1$ と $\text{Fe}3$ では、8 配位のうち 4 配位が $\text{Fe}2$ 原子で、残り 4 配位が Si 原子となる。また、(b) のように、 $\text{Fe}2$ と Si は、8 配位のうち 4 つが $\text{Fe}1$ 、残り 4 つが $\text{Fe}3$ のため、Fe 原子のみに囲まれた構造となる。界面では、 Fe_3Si 層の最下層の原子は、左下方向の配位が崩れているために、バルクでの配位数 8 と比べ 3 少ない 5 配位の状態となる。 $\text{Fe}1$ と $\text{Fe}3$ は、バルク内では周囲の 8 配位全ての原子から電子を

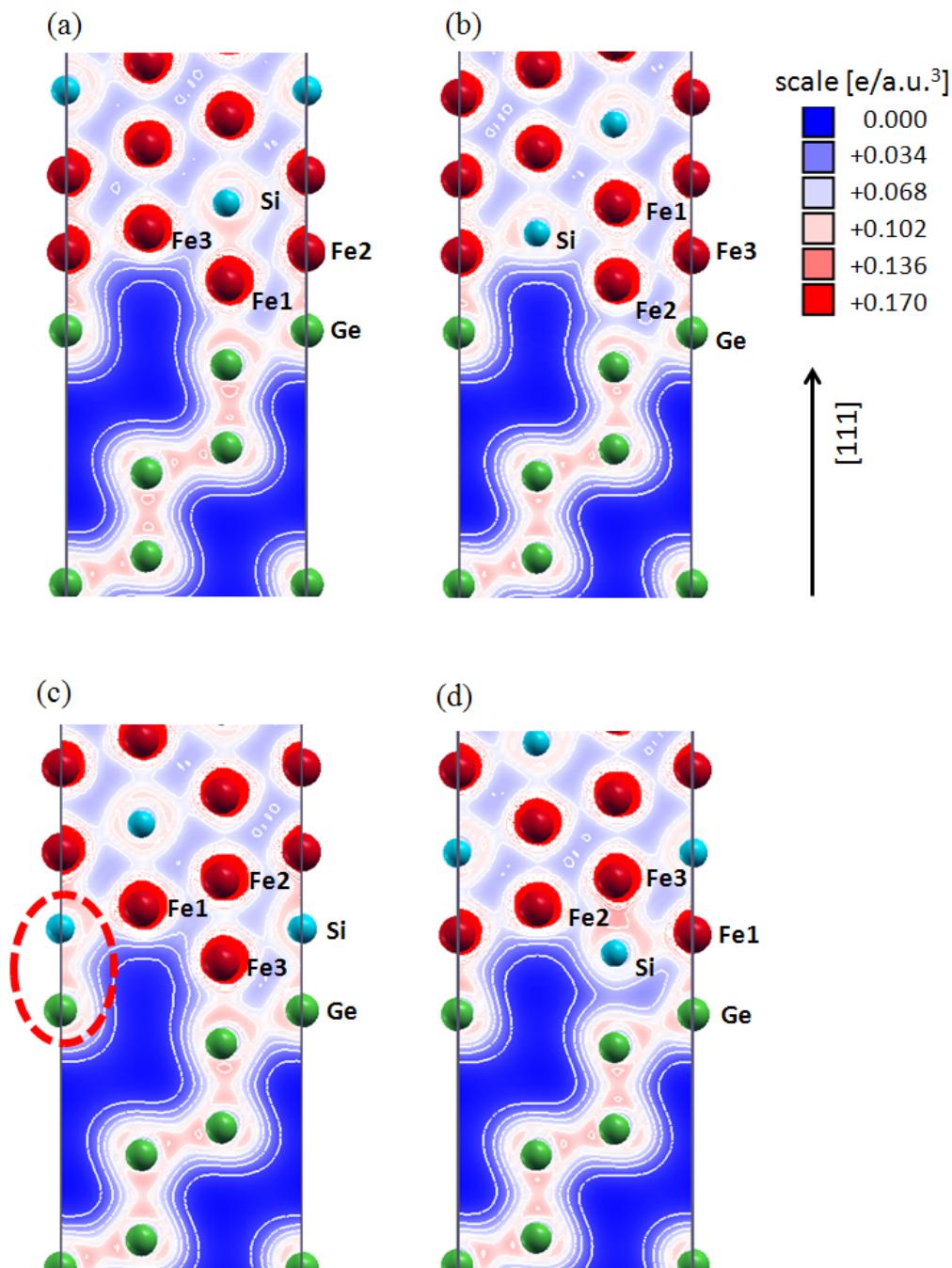


図 4.15: 計算で得られた $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}(111)$ 界面の電荷分布。(a) ~ (d) はそれぞれ、
 -Fe_1 界面、 -Fe_2 界面、 -Fe_3 界面、 -Si 界面を表わす。(c) の -Fe_3 界面では、点線で囲まれた位置に Si-Ge 結合が形成されており、これは他の界面には存在しないものとなっている。

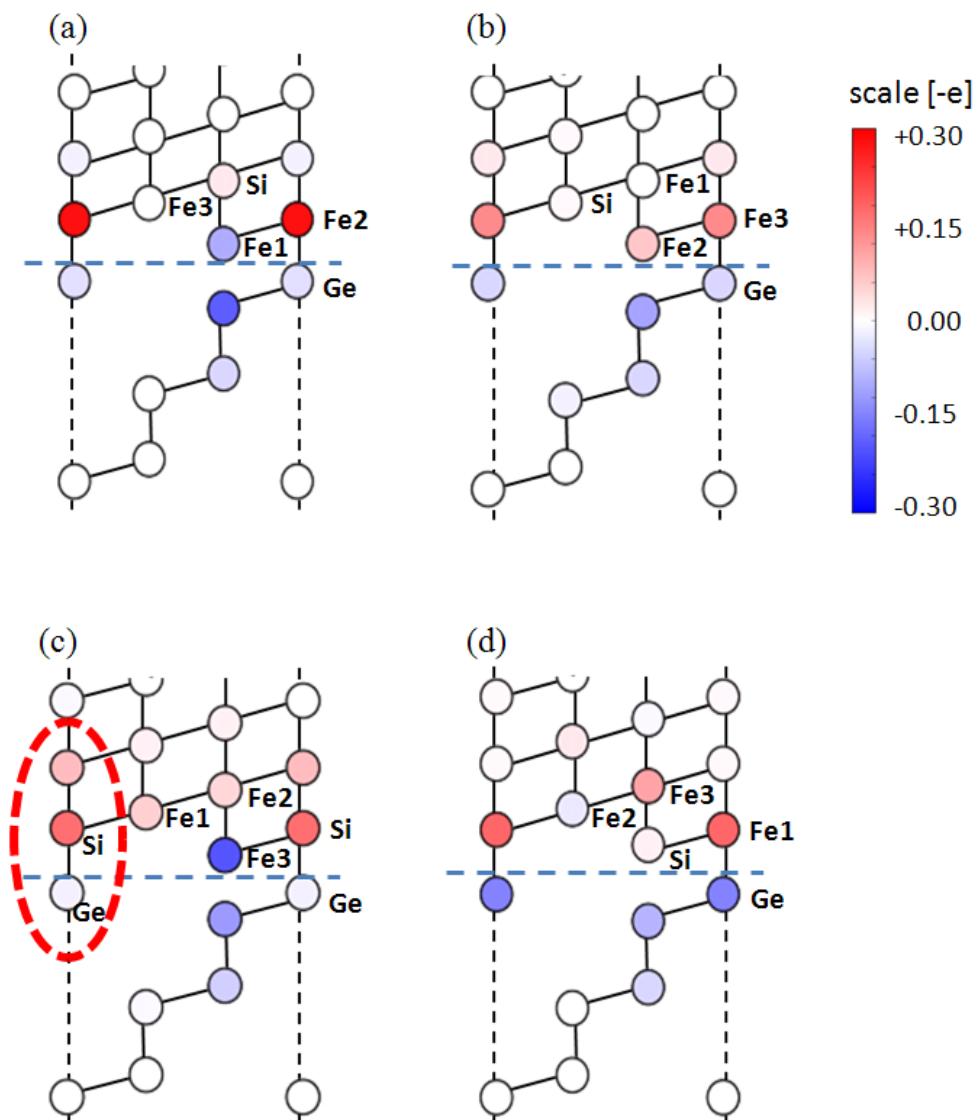


図 4.16: 計算で得られた $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{-Ge}(111)$ 界面の Mulliken charge の変化。各サイドの電荷変化を色で示しており、横に引かれた点線は Fe_3Si と Ge 領域の界面をあらわす。(a) ~ (d) はそれぞれ、 -Fe_1 界面、 -Fe_2 界面、 -Fe_3 界面、 -Si 界面を表わす。(c) の -Fe_3 界面では丸で示すように、 Si-Ge 結合の更に奥の層まで多くの電荷が移動している。

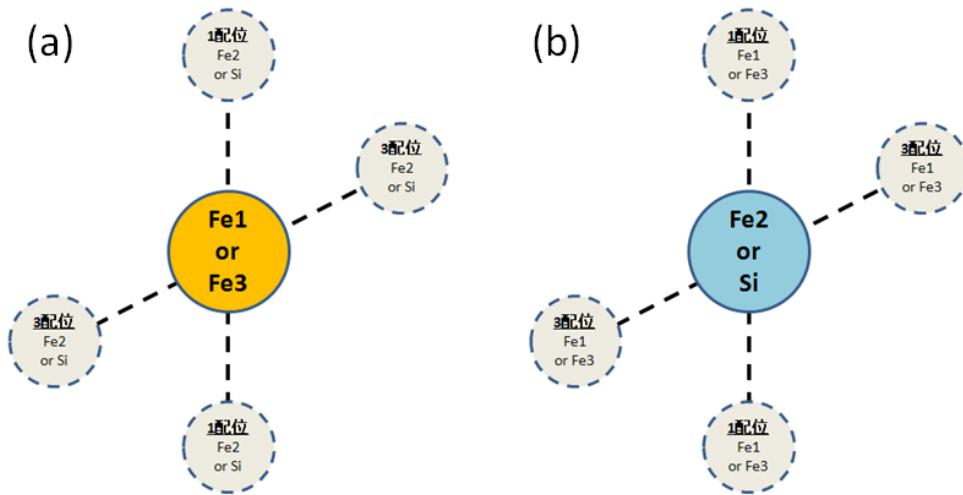


図 4.17: (111) と垂直な方向からの Fe_3Si の配位数のモデル。(a) が Fe1 と Fe3 の配位を表わしており、電荷を他の原子に供給する Fe2 と Si に囲まれている。(b) は Fe2 と Si の配位を表わしており、電荷を他の原子から受け取る Fe1 と Fe3 に囲まれている。全 8 配位のうち、斜め方向はそれぞれ 3 配位であり、上下方向はそれぞれ 1 配位である。

もらうため、界面では十分な量の電荷を受け取ることが出来なくなってしまい、図 4.16 のように電荷が減る。

次に、 $-\text{Fe1}$ 界面と $-\text{Fe3}$ 界面について比較してみると、 $-\text{Fe3}$ 界面では Fe_3Si 側の界面から 5 ~ 7 層目まで電荷が増加している傾向がある。 Fe1 界面では、 Fe_3Si 側の下から 2 層目に電荷が集中してそこから奥には電荷が移動しない。この差は、 Fe3 界面における $\text{Si}-\text{Ge}$ 結合の働きによるものと考えられる。界面では全体的に Ge から Fe_3Si への電荷移動が起きてはいるが、 $-\text{Fe3}$ における $\text{Si}-\text{Ge}$ 結合の形成と界面 Fe 原子の電荷減少により、 Fe_3Si 内部まで電荷が移動することになり、SBH が他の界面に比べて上昇するものと考えられる。

図 4.19 に各種の界面における価電子の電荷分布を示す。界面では界面の違いによつて大きな変化はない。また、図 4.19 に界面での Mulliken charge のバルクからの変化を載せる。界面でも、界面 Ge 原子の電荷が減少し Fe_3Si 側の下 1 ~ 3 層の電荷が増えている結果となっている。界面では、バルクからの配位数の変化によって Fe_3Si 最下層の原子の電荷の増減が異なっていたが、界面ではどれも増加の傾向にある。これは、界面では配位数の変化が下方向に 1 のみであるために変化が少ないためと考えられる。Mulliken charge の変化が少ないと SBH の変化が少ないと矛盾しない。

SBH の変調は、これら電荷分布の変化をまとめた量として現れる。そこで次に、図 4.20 に計算によって得られた Ge から Fe_3Si への電荷の移動量 $\Delta\rho$ を載せる。これは、 Fe_3Si 領域でのバルクからの電荷変化量を積分して求めたものである。なお、 Ge 層と Fe_3Si 層とを区別する界面境界線は、 Fe_3Si と Ge の z 方向での界面原子の中間位置で機械的に決定して

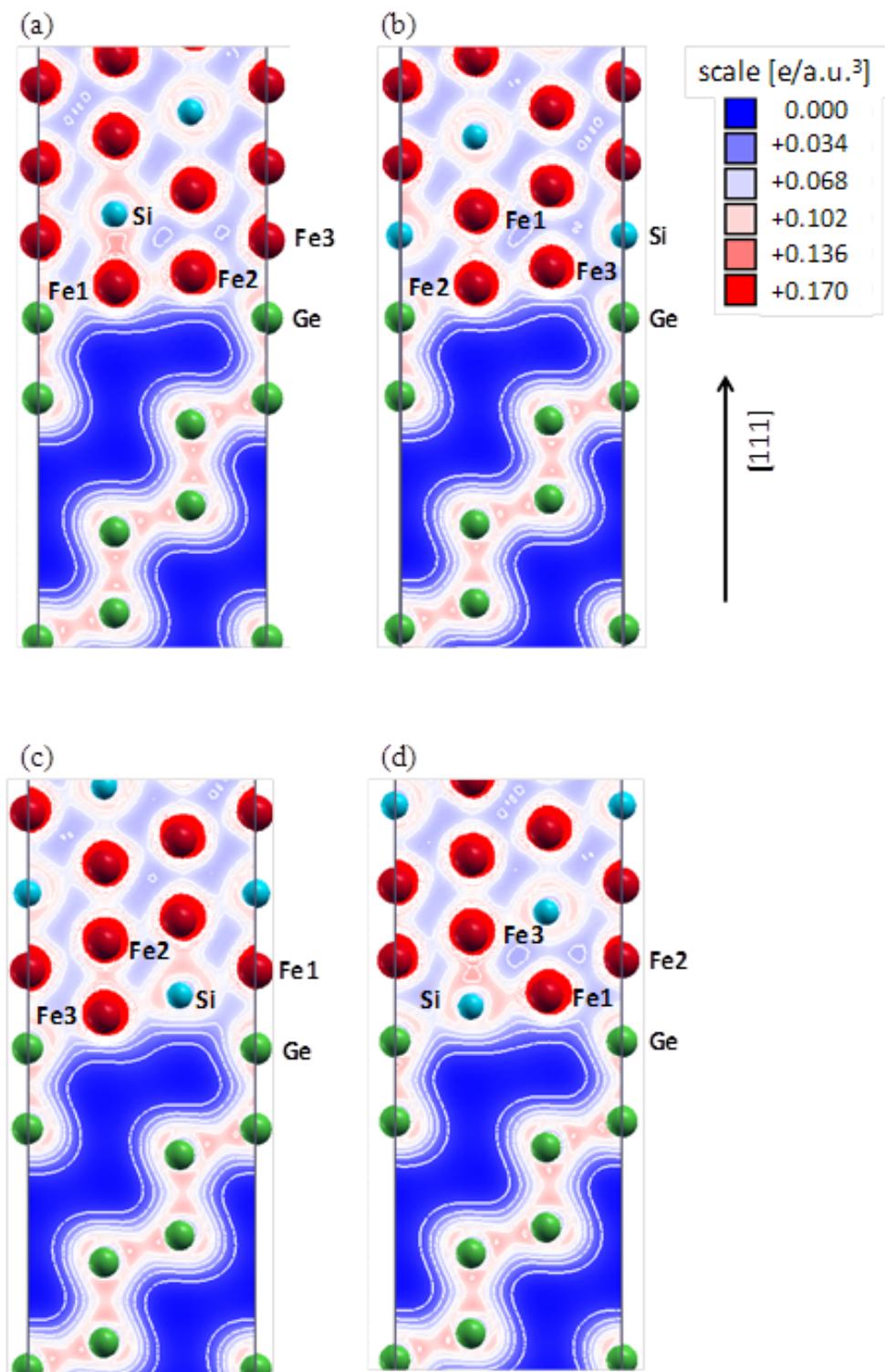


図 4.18: 計算で得られた $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{-Ge}(111)$ 界面の電荷分布。(a) ~ (d) はそれぞれ、
-Fe1 界面、-Fe2 界面、-Fe3 界面、-Si 界面を表わす。界面では、
界面の違いによって大きな変化はない。

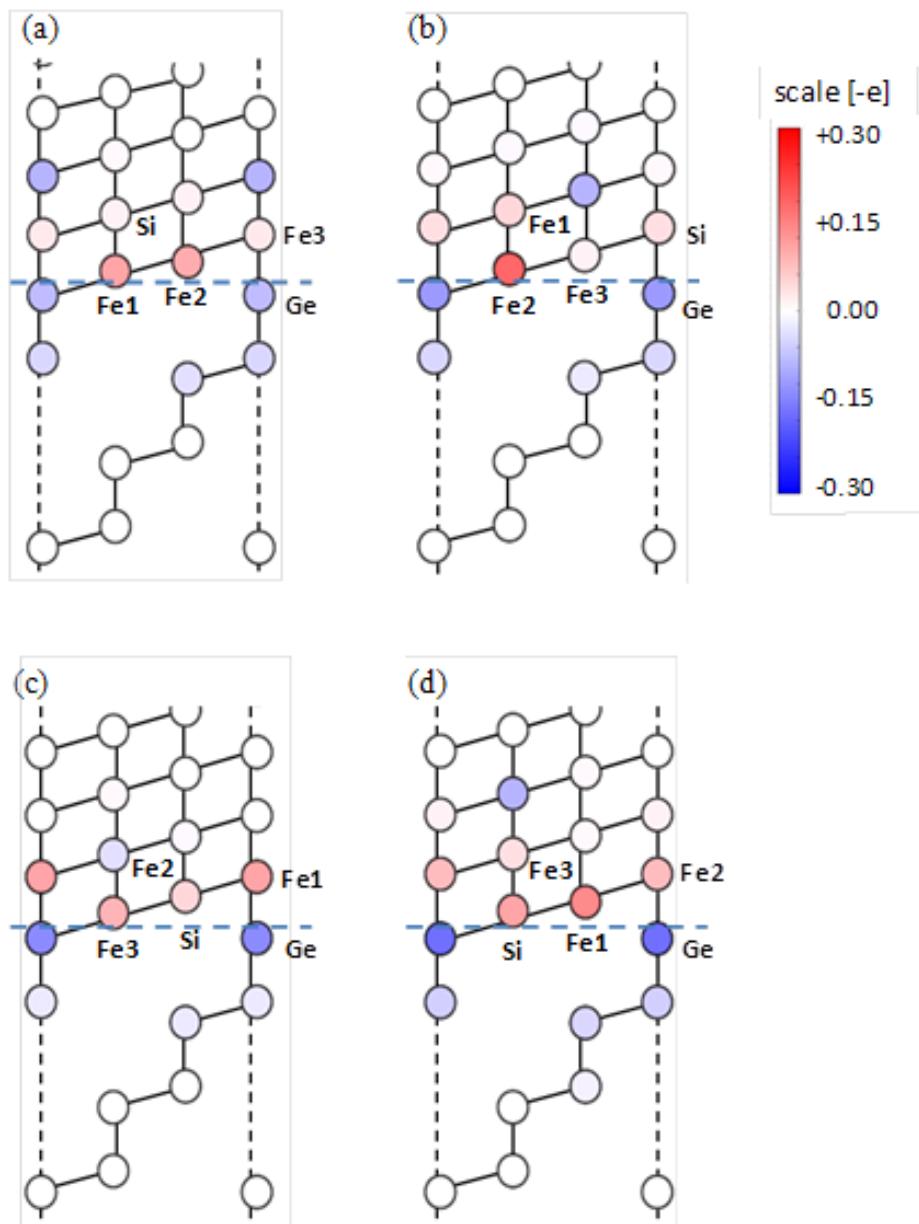


図 4.19: 計算で得られた $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{-Ge}(111)$ 界面の Mulliken charge の変化。各サイトの電荷変化を色で示しており、横に引かれた点線は Fe_3Si と Ge 領域の界面をあらわす。(a) ~ (d) はそれぞれ、 -Fe1 界面、 -Fe2 界面、 -Fe3 界面、 -Si 界面を表わす。

いるため、原子配置が異なる 界面と 界面で値を直接比較することはできないが、・
界面内での相対的な差は有効な目安となる。図から明らかなように、 界面では Fe3 界面
が最も Fe_3Si への電荷移動量が多く、SBH が上昇することと一致する。また、 界面で
も SBH 变化と符合する結果となっているため、この電荷移動量の違いが SBH を変調させ
ていると考えられる。

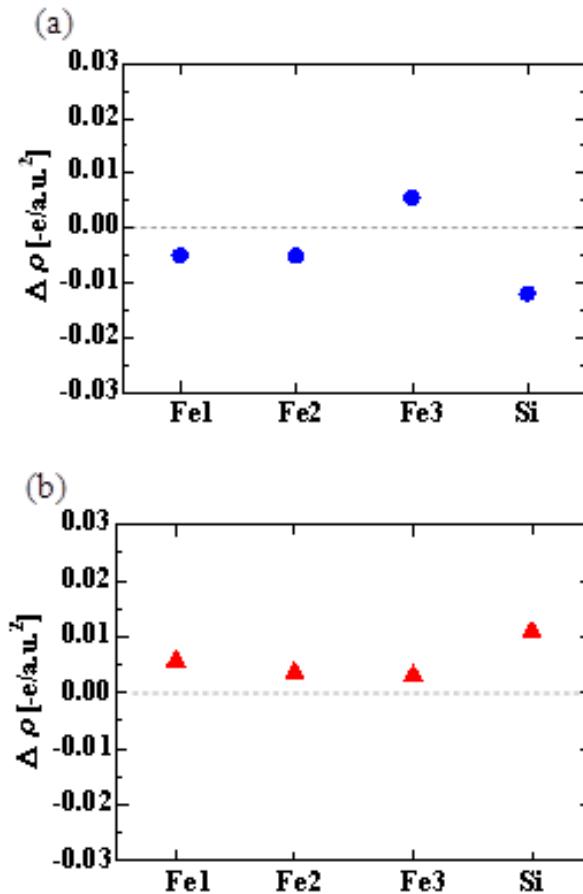


図 4.20: 計算で得られた $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}(111)$ 界面の電荷移動。(a) が 界面における Ge
層から Fe_3Si 層への移動量を表わし、(b) は 界面におけるものである。

4.3.4 実験結果との比較

計算結果に基づいて、何故実験で SBH 变調が観測されたのかを考える。文献 [27] や [49]
では、Ge 上に Fe_3Si を 200 nm で成長させたのち、低面積かつ 170K 以下の低温で計測した
際に SBH が 0.18eV となっていた。

まず、 $\text{Ge}(111)$ 表面においては 面の方が 面よりも安定であり、 Pb や Sn など他種の原子を吸着させた際も 面に吸着するということはよく知られている [61, 62]。我々の計算においても、 $\text{Ge}(111)$ 表面のみでは、面のほうが 面よりも 1.4eV 程度安定であった ((1×1) ユニットセルで計算)。しかし、いったん $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}(111)$ 界面を作ると、 -Fe_3 構造と -Fe_3 構造を比較すると、 -Fe_3 構造のほうが $1.2\text{eV}/(1 \times 1)\text{unit}$ 程度エネルギーが低く安定である。これは、界面に表れる Fe 原子の配位数によるものだと考えられる。4.3.3 項で述べたように、 -Fe_3 では、界面の Fe_3 原子は配位数がバルクと比べて 3 本減っている。これに対して、 -Fe_3 では界面 Fe_3 原子の配位数は 1 本減っているのみとなり、 Ge 界面の $\text{Ge}(\)$ 原子と 3 本の結合を形成して安定となる。このため、 Ge 単体では 面の方が安定であったのにも関わらず、 $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}(111)$ 界面では 面のほうが安定になると考えられる。

成長と共に Ge 界面が から に変化することは実験で見られている。都市大の HEPES による測定では、高温 (300) で Fe_3Si を $\text{Ge}(111)$ 上に成長させた場合は界面の Ge 原子が Fe_3Si 内や表面に拡散するが、室温で成長させた場合には Ge 原子は拡散しないことが観測されている [63]。図 4.21 に都市大の Matsumoto ら [63] によって得られた $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}(111)$ 界面における Ge の $2p_{3/2}$ 内殻軌道からの光電子スペクトルを載せる。光電子分光は、 $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}$ 界面を作成した後の Fe_3Si の表面側で行っている。300 で界面を成長させた場合、図 4.21 の (c) と (d) を見ると、 GeO_2 結合が入射角 $\theta = 80^\circ$ でも観測されており、 Fe_3Si 表面側に酸化 Ge が存在していることが分かる。これは、 Ge が界面成長時に基板から引き抜かれて Fe_3Si 内部や表面へ拡散している様子を示しており、300 では Ge 表面が から に変化しうることを示している。また、図 4.21 の (a) と (b) の室温成長の場合は、 θ が小さい場合でも Ge バルクとほぼ同じスペクトルとなっている。このため、室温成長の際には Ge 原子が Fe_3Si 内部へ拡散はしないことが分かる。また、室温成長の場合に $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}$ 界面を形成しているのにも関わらず Ge バルクとほぼ同じスペクトルということは、界面部分での結合は Ge-Ge 結合に似た Si-Ge 結合が支配的であることが Matsumoto らによって指摘されている。これらから、高温で $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}$ 界面を成長させた場合は Ge 界面が 面に変化するが、室温で Fe_3Si を成長させた場合には Si-Ge 結合を持つ 面が実現しうることを示している。我々の計算において、面内で最安定であった -Fe_3 では Fe-Ge 結合が出来ずに Si-Ge 結合が生成されており、室温成長時の実験における特徴と一致している。

また、九州大の Yamada ら [64] による High-resolution TEM による測定では、室温で成長させた場合は Ge 上に原子が Fe-Si-Fe-Fe- の順で Fe_3Si が成長することが観測されている。図 4.22 に、Yamada らによって観測された $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}$ の TEM 断面図を載せる [64]。これから、清浄な界面が形成されている場合と、 Ge 界面部分に段差が生じている部分では Fe_3Si 側の原子配置に違いが生じていることが分かる。上記の都市大の実験も踏まえると、実験で室温成長させた場合の特徴をすべて持っているのは、我々の計算では -Fe_3 界面のみとなる。このため、200 以下の温度で Fe_3Si を Ge 上に成長させた場合、 Ge の構造は変化せずに 界面のままとなり、最安定な -Fe_3 構造が実現するものと考えられる。このとき、SBH は他の界面よりも高い値となっており、実験で約 0.18eV、計算では約 0.1eV である。一方、高温で成長させた場合には Ge 表面の構造が変化して 面となり、 $\text{-Fe}_1,\text{Fe}_3,\text{Si}$ な

どが実現すると考えられる。このとき、SBH はほぼ 0.0eV となる。

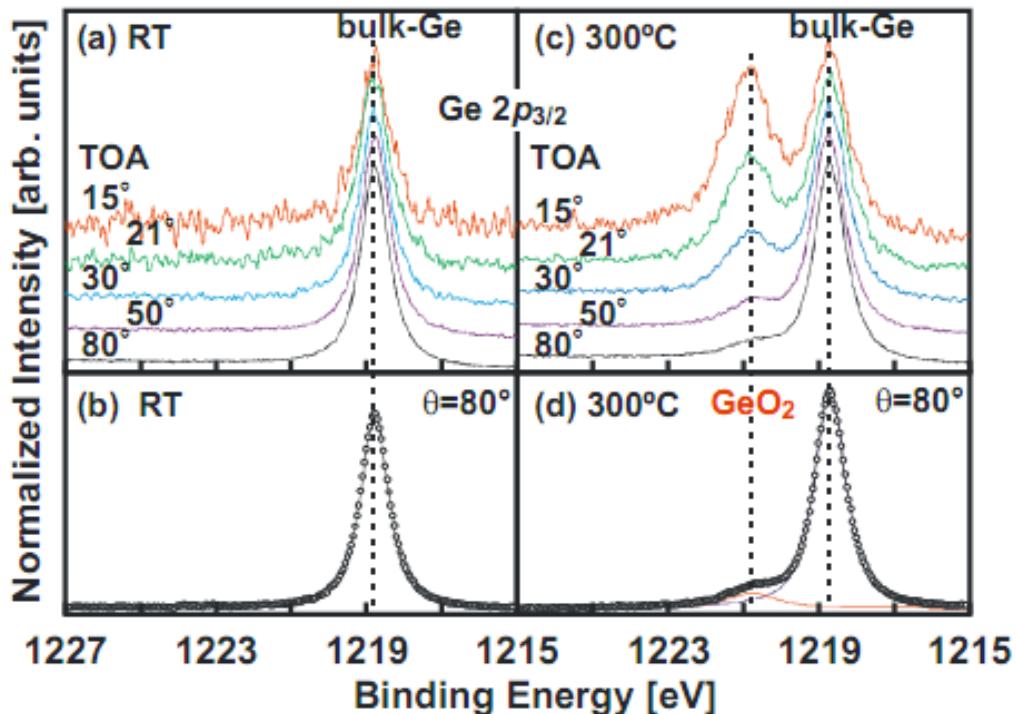


図 4.21: Matsumoto らによって得られた、 $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}(111)$ 界面の光電子スペクトル [64]。Ge の $2p_{3/2}$ 内殻軌道からの光電子の脱出角をパラメータにしており、(a) と (b) が室温で Fe_3Si 界面を成長させた場合、(c) と (d) が 300 °C で成長させた場合となる。300 °C で成長させた場合は、室温成長では観測されなかった GeO_2 のピークが観測されており、Ge が界面から引き抜かれて Fe_3Si 内へと拡散していくことが示唆されている。

4.4 Sn/Ge 界面における計算結果と議論

4.4.1 界面のモデルとその安定性

$\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}$ 界面では、SBH の変調に Si-Ge 結合が関わっていた。Sn/Ge 界面では、シリサイドと異なり界面原子種の違いはないが、4.1.3 節でみたように半導体の相が界面に現れる可能性がある。そこで本研究では、電極金属となる -Sn と Ge の間に、スズの半導体構造である -Sn を挟んだ系を考え、SBH の計算を行う。 -Sn を n 層形成した界面を $\text{-Sn}/(\text{-Sn})_n/\text{Ge}$ と記述し、この界面構造 (膜厚 n) の違いによる効果を検討していく。

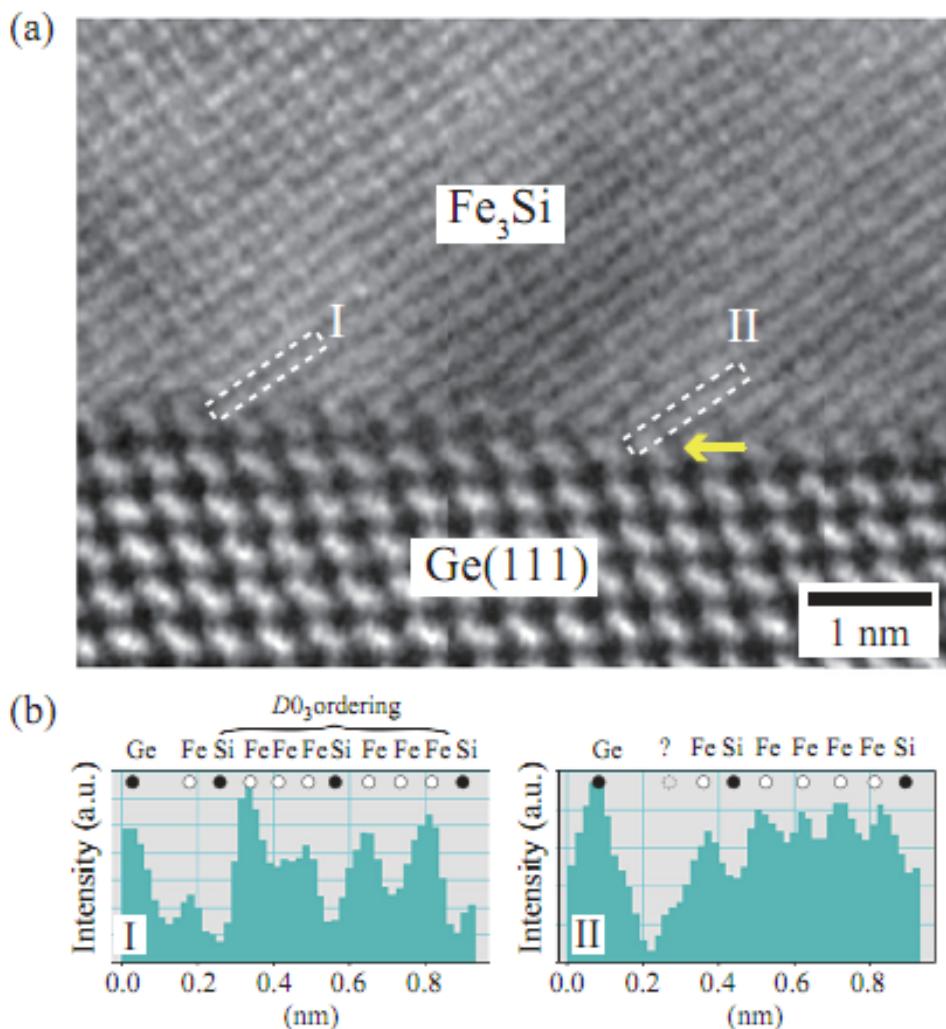


図 4.22: Yamada らによって得られた、 $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}(111)$ 界面の High-resolution TEM による断面図 [64]。(a) が断面図となり、(b) は、それぞれ (a) 内での I と II の領域における原子数のカウントである。 DO_3 構造がはっきりと見えている I の領域では、Fe 原子が Ge と接しており、その次に Si 原子が表れていることが分かる。

ところで、Suzuki ら [28] の実験では、Ge(111) 清浄表面を用意した後に室温で Sn を成長させていることから、4.1.3 項で述べた Si(111) の場合と同様に、Sn の 1 層目は Ge(111) の T1 サイトに吸着すると考えられる。しかし、Sn を成長させた後にアニール処理を行うことから、アニール後は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造が形成されると考えられる。本研究では、 $-Sn$ 層が形成されたことによる効果について検討していくため、その他の構造による影響は検討しない。そのため、ユニットセルとして格子定数のミスマッチが小さくなる $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造を採用し、 $-Sn$ ができる初期構造としては Sn が Ge(111) の T1 サイトに吸着した系を考える。

図 4.23 に、本計算で用いる $-Sn$ が存在しないときの $-Sn/Ge(111)$ 超格子構造を示す。この構造を基準に、破線で示した界面部分に $-Sn$ を形成することで、 $-Sn/(-Sn)_n/Ge$ 界面を形成する。

まず、 $n = 0$ の場合の Ge(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ユニットセル上での $-Sn$ について詳しく説明する。図 4.24(a) に、 $-Sn/Ge$ 界面近傍での Ge と Sn の層ごとに xy 方向の原子配置を示す。Ge(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 超格子構造の基本格子ベクトルは、デカルト座標を用いて

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{3}{2}, 0 \right) \times a_{Ge} \quad (4.3)$$

$$\vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{3}{2}, 0 \right) \times a_{Ge} \quad (4.4)$$

$$\vec{a}_3 = (0, 0, z) \times a_{Ge} \quad (4.5)$$

と書くことができる。ここで a_{Ge} は Ge の格子定数である。また、 z は超格子膜の長さを表し、系によって最適化してその長さを調節する。この単位格子ベクトル \vec{a}_1, \vec{a}_2 を用いて、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ユニットセル上に乗った $-Sn$ の xy 位置を記述すると、1 つ目の層では

(0.000 0.000)
(0.500 0.000)
(0.625 0.500)
(0.125 0.500)

の位置に原子が存在する。この層を 1 層と呼ぶ。また、2 つ目の層では

(0.500 0.500)
(0.000 0.500)
(0.125 0.000)
(0.625 0.000)

の位置となる。この層を 2 層と呼ぶ。この 1 層と 2 層が交互に積み重なっていくことで $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 上での $-Sn$ が構成される。このように界面を形成し、構造最適化を行うことで図 4.23 の超格子膜を形成した。

次に、Ge(111) 界面上に $-Sn$ を形成することを考える。図 4.24(b) に、 $-Sn/(-Sn)_1/Ge$ 界面近傍での Ge と Sn の層ごとの原子配置を示す。これまでと同じく、Ge 表面は常にダ

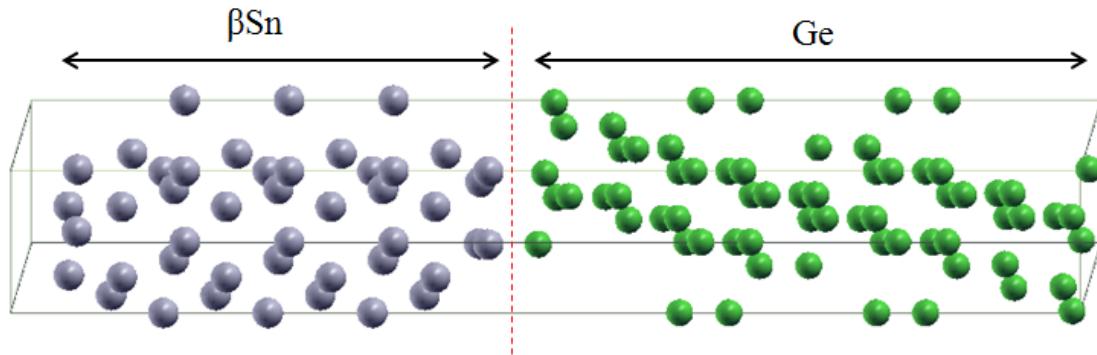


図 4.23: 計算に用いる Ge と Sn の (111) 界面のモデル。 $-Sn$ がないときの -Sn/Ge 界面の超格子構造である。

ングリングボンドが 1 本の 界面だと考え、1 層目の Sn は T1 サイト上に乗るものとする。この場合、 $-Sn$ から見ると、半導体側 ($-Sn$ と Ge をあわせた領域) の界面は Sn のダングリングボンドが 3 本見えることになる。この界面に乗る $-Sn$ がどちらになるのかを計算したところ、2 層が先のほうが、1 層が先の場合より 0.3eV 程エネルギー的に得であったため、2 層が先に乗ることとなり、層がない場合と層の順番が逆になる。

また、 $-Sn$ が 2 層の場合を考える。図 4.24(c) に、 $-Sn/(-Sn)_2/Ge$ 界面近傍での原子配置を示す。1 層目の $-Sn$ が前述のように T1 サイトだとすると、2 層目の $-Sn$ は半導体構造を持つために Ge の構造を引き継いで H3 サイトに吸着することになる。この場合は、 $-Sn$ から見ると、半導体側の界面はダングリングボンド 1 本となるため、 $-Sn$ の 1 層と 2 層の配置は大まかには $-Sn/Ge$ 界面と同様になると考えられる。つまり、ダングリングボンドの先である T1 サイトに原子が存在する構造になり、1 层が先に吸着することとなる。

さらに、 $-Sn$ が 3 層の場合は 1 層の場合と同様の考え方で、4 層の場合は 2 層の場合と同様の考え方で界面をモデリングする。つまり、($-Sn$ と Ge を合わせた) 半導体層のダングリングボンドが 1 本か 3 本かで区別されることになり、ダングリングボンドが 1 本の場合には 1 层が先に吸着し、3 本の場合には 2 層が先となる。

作成した $-Sn/(-Sn)_n/Ge$ 各界面の相図を図 4.25 に示す。縦軸は Sn の化学ポテンシャル μ_{Sn} であり、横軸は Ge の化学ポテンシャル μ_{Ge} である。Sn の化学ポテンシャルは、 $-Sn$ と $-Sn$ の場合をどちらも載せているが、あまり大きな違いは現れず、その差は 0.1eV 以下で計算ではどちらが安定かは判断できない。なお、 $-Sn$ を 3 層挿入した $n = 3$ に関しては、不安定なために相図上に現れなかった。図から、Sn, Ge が十分存在する場合、 μ_{Sn}, μ_{Ge} は各々バルク値 (点線の交点付近) を取り、 $n = 0$ となる $-Sn/Ge$ 界面が最も安定なことがわかる。一方、 $-Sn$ が挿入される場合は、Ge が少ない環境で偶数層挿入されることがわかる。

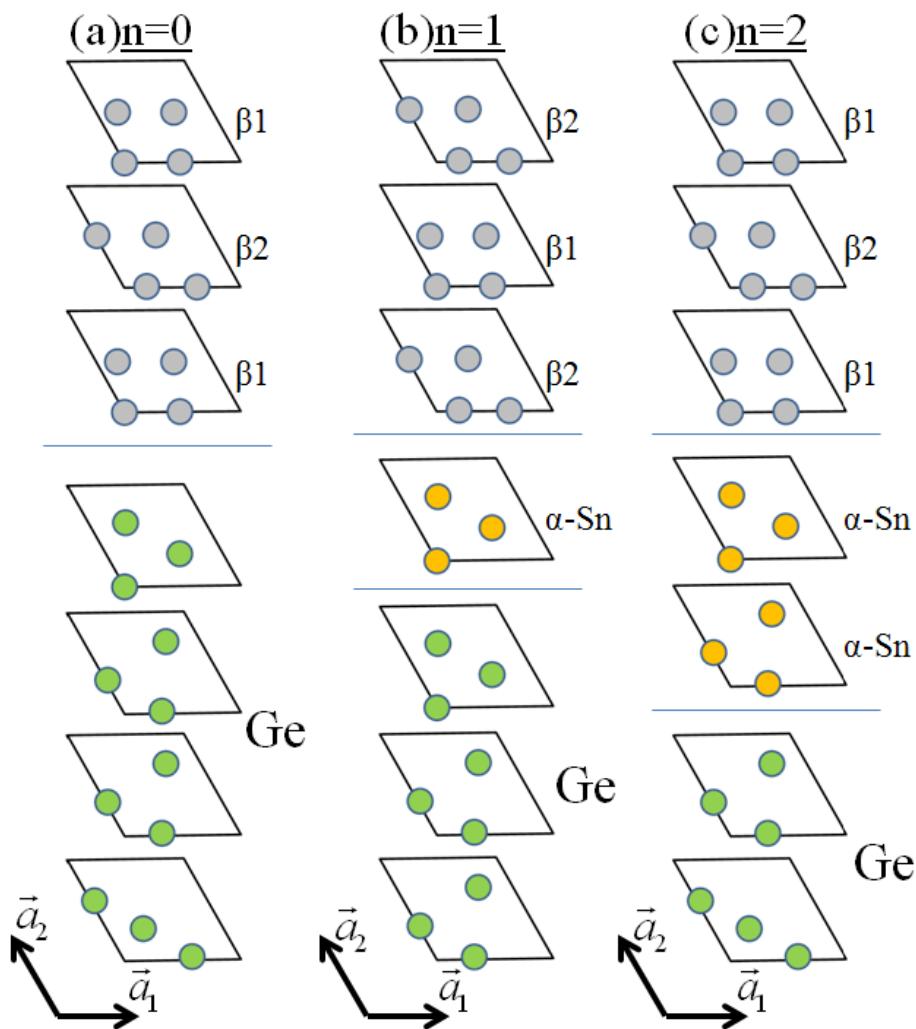


図 4.24: (a) $n = 0$ 、(b) $n = 1$ 、(c) $n = 2$ 層 β -Snの入った β -Sn/ $(\beta$ -Sn) _{n} /Ge(111) 界面での原子積層の模式図。

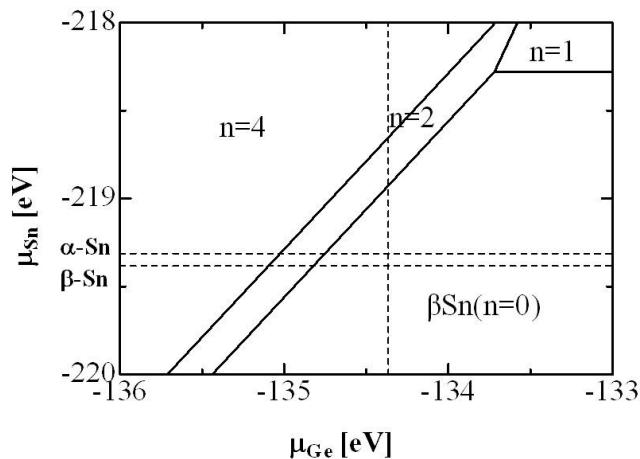


図 4.25: 計算で得られた $-Sn/(-Sn)_n/Ge$ 界面の相図。縦軸と横軸は、それぞれ Sn と Ge の化学ポテンシャルであり、点線はそれぞれのバルクでの値となる。Sn の化学ポテンシャルは $-Sn$ のものと $-Sn$ のものを両方示す。

4.4.2 バリアの $-Sn$ 層数依存性

図 4.26 に $Sn/Ge(111)$ 界面における SBH の計算結果を示す。横軸は $-Sn$ の層数を表わしており、左の赤い三角が構造が存在しない $-Sn/Ge$ 界面を表わす。 $-Sn$ が存在しない場合は SBH が約 0.1eV であり、 $-Sn$ の層数が増えていくにつれて SBH が上昇していく傾向が現れている。これにより、 $-Sn$ の存在がピニングの破れを起こしていると原因の 1 つになりうると考えられる。

4.4.3 SBH 変調の起源

はじめに、図 4.27 に計算によって得られた $-Sn$ の格子定数の違いによるバンド構造の変化を載せる。図 4.27(a) が $-Sn$ が最安定となる格子定数 = 6.43 Å のとき、(b) が xy 方向が $Ge(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ユニットセルのときの歪んだ $-Sn$ のバンド構造となる。(a) では G 点でバンドギャップが潰れてギャップは約 -0.7 eV となっている。つまり、価電子帯上端のエネルギー位置はフェルミエネルギー、伝導帯下端の位置はその下の約 -0.7 eV となっている。これは GGA を用いたことも原因の 1 つである。これに対して、(b) では、G 点で価電子帯上端と思われるバンドはフェルミエネルギーよりも高くなっている。価電子帯と伝導帯の間をつなぐバンドも複数見られるため、Ge の格子上に $-Sn$ を成長させた場合は金属的な性質を持つと考えられる。続いて、図 4.28(a) に計算で得られた $-Sn$ のバルク、(b) に $Ge(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ユニットセル上での歪んだ $-Sn$ のバンド構造を載せる。(a),(b) ともに G 点付近では価電子帯上端のバンドが下に凸になっており、Ge や $-Sn$ とは異なってい

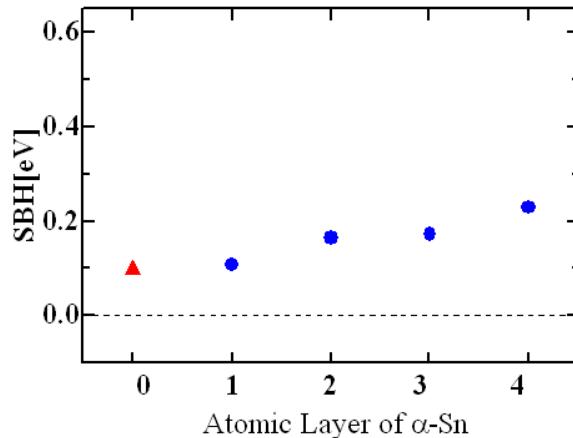


図 4.26: 計算によって得られた、 $\alpha\text{-Sn}/(\beta\text{-Sn})/\text{Ge}$ 界面でのホールに対する SBH の $\beta\text{-Sn}$ 層数 (n) 依存性。界面への $\beta\text{-Sn}$ 構造の形成層数が増えるにつれて SBH が上昇している。

る。このため、超格子膜全体において、G 点付近のフェルミエネルギーの真下部分で下に凸のバンドが $\beta\text{-Sn}$ のバンドになると考えられる。

このバンド構造を踏まえて、 $\beta\text{-Sn}$ が存在すると何故 Ge 界面でのピニングが破れるのかを考える。 $\beta\text{-Sn}/\alpha\text{-Sn}/\text{Ge}$ 界面は、2 つの界面 $\beta\text{-Sn}/\alpha\text{-Sn}$ と $\beta\text{-Sn}/\text{Ge}$ に分けることが出来る。そこで、 $\beta\text{-Sn}/\alpha\text{-Sn}$ 界面、 $\beta\text{-Sn}/\text{Ge}$ 界面における SBH($\beta\text{-Sn}/\text{Ge}$ 界面はバンドオフセット)を求めた。その結果を、層のない $\beta\text{-Sn}/\text{Ge}$ 界面と共に図 4.29 に示す。なお、ここでは $\beta\text{-Sn}$ は Ge の格子定数のもとでダイヤモンド構造を作っている(つまり $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{Ge}$ に乗って歪んでいる)ものとする。また、 $\beta\text{-Sn}/\text{Ge}$ 界面は、 $\beta\text{-Sn}$ と Ge がともに 12 層ある系で計算を行った。そのため、 $\beta\text{-Sn}/\alpha\text{-Sn}$ 界面などは、Ge は存在しないが、Ge の格子定数を用いて (111) 界面の $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ ユニットセルを構成している。これは、Ge の表面上に形成された Sn の環境を考えるためにある。図 4.29 から分かるように、 $\beta\text{-Sn}/\text{Ge}$ 界面は約 0.25eV の障壁を持っているが、 $\beta\text{-Sn}/\alpha\text{-Sn}$ 界面は 0.05eV 程度となっている。そのため、SBH の上昇に関係する界面として $\beta\text{-Sn}/\text{Ge}$ 界面が重要な働きをしていると推測される。また、 $\beta\text{-Sn}$ 層の厚さが十分大きい場合は、2 つの界面は独立になるので、 $\beta\text{-Sn}/\text{Ge}$ 及び $\beta\text{-Sn}/\text{Ge}$ の SBH を加えた 0.3eV 程度の SBH が期待できる。この値が、層を挟まないときの 0.1eV と異なるということは、SBH(オフセット)の遷移性(transitivity; $A/C = A/B + B/C$)が破れていることを意味する。

次に、各界面での SBH(オフセット)の起源を電荷密度の立場から調べてみる。図 4.30 に、計算によって得られた電荷の移動量 $\Delta\rho$ を載せる。この電荷の移動量は、 $\beta\text{-Sn}/\alpha\text{-Sn}$ と $\beta\text{-Sn}/\text{Ge}$ では $\beta\text{-Sn}$ への移動量を、 $\beta\text{-Sn}/\text{Ge}$ では Ge から $\beta\text{-Sn}$ への移動量となっており、どの界面も表記 ($\beta\text{-Sn}/\alpha\text{-Sn}$, $\beta\text{-Sn}/\text{Ge}$, $\beta\text{-Sn}/\text{Ge}$) の左側への移動量として定義した。なお、各領域を区別する界面境界線は、 $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}$ 界面の場合と同様に界面原子の中間

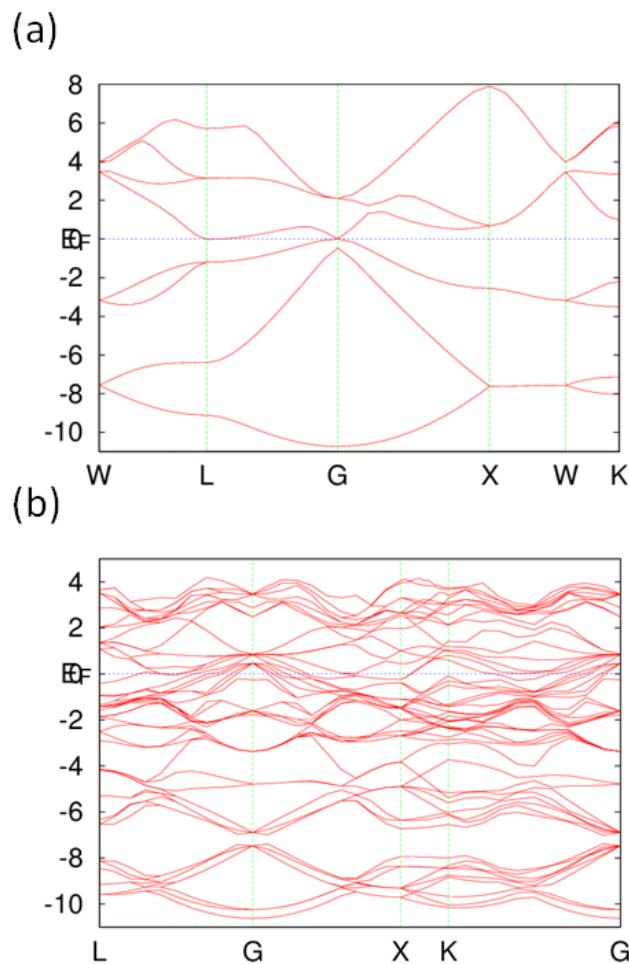


図 4.27: 計算によって得られた、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ のパルクでのバンド構造。(a) が $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ のパルクで最安定となる格子定数の時のバンド構造で、(b) が xy 方向を Ge(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 界面に乗せたユニットセルでのバンドである。

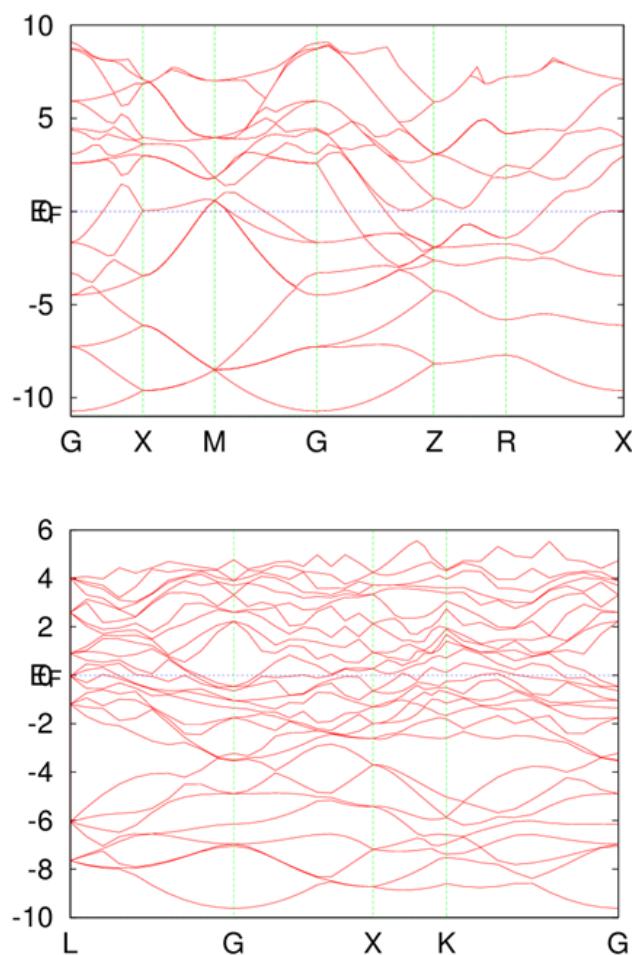


図 4.28: 計算によって得られた、Sn のバルクでのバンド構造。(a) が Sn が計算で最安定となる格子定数の時のバンド構造で、(b) が xy 方向を Ge(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 界面に乗せたユニットセルでのバンドである。

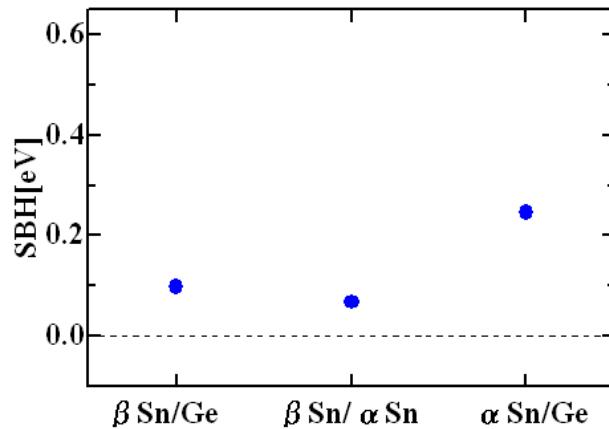


図 4.29: 計算によって得られた、 β -Sn/Ge 界面、 β -Sn/ α -Sn 界面、 α -Sn/Ge 界面でのホールに対する SBH(バンドオフセット)。

位置で機械的に決定している。図から明らかなように、電荷移動量は図 4.29 と同様の変化を表しており、各々の界面においてこの電荷移動がオフセットを決めていることがわかる。

次に、 β -Sn 層の影響の 1 つとして、金属 Sn からの波動関数の侵入の様子を考える。図 4.31 ~ 4.33 に、 β -Sn/Ge 界面と β -Sn/(β -Sn)₂/Ge 界面近傍での金属波動関数 (MIGS) が属するバンドの電荷密度

$$\rho_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} |\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (4.6)$$

を示す。各図において、(a) が β -Sn/Ge 界面の波動関数を用いた電荷密度、(b) が β -Sn/(β -Sn)₂/Ge 界面のものである。また、図 4.34 に、 β -Sn/Ge 界面と β -Sn/(β -Sn)₂/Ge 界面のバンド構造を示す。バンド構造は、各系のフェルミエネルギーを 0 として描いている。図 4.31(a),(b) で示した電荷密度は、それぞれ図 4.34 の (b) と (d) において青線で示したバンドの電荷密度である。同様に図 4.32(a),(b) で示した電荷密度は、それぞれ図 4.34 の (b) と (d) において の青線で、同様に図 4.33(a),(b) で示した電荷密度は の青線で示したものである。金属側での電荷密度の大きさに違いが見られるが、これは各図とも比較のために同一の面上で電荷密度を描いているためである。超格子膜においても Ge の価電子帯はフェルミエネルギーより下に、伝導帯はフェルミエネルギーよりも上に現れる。そのため、フェルミエネルギー近傍の波動関数で、かつ Sn から Ge に侵入していくような金属の波動関数を含むバンドを選びだしており、図 4.31 がフェルミ面より少し上の波動関数を、図 4.32 がフェルミ面極近傍、図 4.33 がフェルミ面より少し下の波動関数を用いている。

図 4.31 と図 4.32 では、(a) と (b) において電荷密度に大きな差は見られない。これに対して、図 4.33 の β -Sn/Ge 界面の場合、Sn と接している Ge 原子周辺の電荷密度が大きく、また、赤線で囲んで 4 ~ 6 層目の領域にまで電荷が侵入していることがわかる。これに対して、(b) の β -Sn を 2 層含んだ場合は、黒線で囲んだ β -Sn 層の周辺には電荷密度は見られ

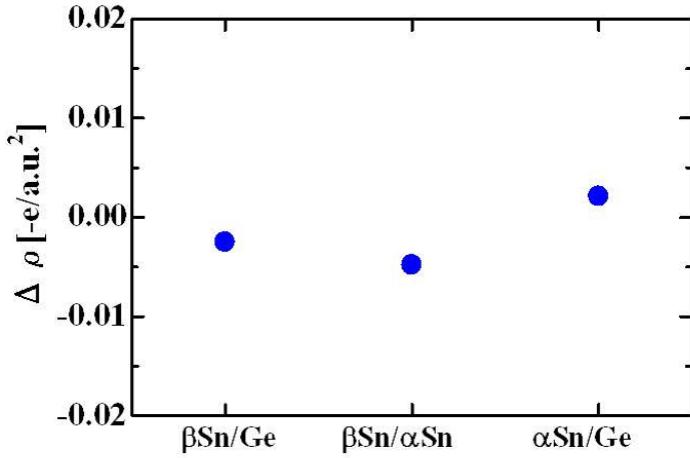


図 4.30: 計算によって得られた、 $-\text{Sn}/\text{Ge}$ 界面、 $-\text{Sn}/-\text{Sn}$ 界面、 $-\text{Sn}/\text{Ge}$ 界面での電荷移動量。

ない。また、赤線で示した Ge の 2~4 層目 ($-\text{Sn}$ も含めれば、半導体領域の 4~6 層目) での電荷もほとんど見られず、Ge 層へは殆ど侵入しない結果となっている。MIGS の考え方では、金属の波動関数の半導体への侵入により CNL ひいては SBH が決定するため、波動関数の電荷が界面から半導体内部までより深く侵入している場合には CNL の影響が強くなつてピニングが起こると考えられる。このため、 $-\text{Sn}/\text{Ge}$ 界面のオフセットの違いがあったとしても、金属 Sn の波動関数の電荷密度が Ge に深く侵入した場合はピニングの影響が出てしまうと考えられる。しかし、 $-\text{Sn}$ 層の存在が電荷の侵入を弱めているため、ピニングから外れることが可能になり、この結果は SBH の変化とコンシスティントである。

また、フェルミ面より下の波動関数でのみ違いが表れたと言うことは、 $-\text{Sn}$ 層による影響が表れたのはフェルミ面よりも下のみであった。MIGS は半導体のバンドギャップ中を侵入するため、 $-\text{Sn}$ 層の影響が無いということは、フェルミ面の $-\text{Sn}/(-\text{Sn})_2/\text{Ge}$ 界面において $-\text{Sn}$ のバンドギャップと考えられる部分は、フェルミ面とその上の部分になるとを考えられる。つまり、 $-\text{Sn}$ のバンドギャップ下端となる部分(価電子帯上端)は Ge のバンドギャップ下端よりも上にあることになり、先ほどのオフセットの計算と矛盾しない。

図 4.35 に、 $-\text{Sn}/-\text{Sn}$ 界面での金属波動関数(MIGS) が属するバンドの電荷密度を示す。これは、先ほど $-\text{Sn}/(-\text{Sn})_2/\text{Ge}$ 界面において違いが生じたフェルミ面よりも下の波動関数を用いている。図 4.34(b) で示したように、 $-\text{Sn}$ は Ge の格子定数上では金属となっているが、図 4.33 で選んだものと同様の性質を持つフェルミエネルギー近傍の波動関数では、半導体の $-\text{Sn}$ へは殆ど侵入しない。

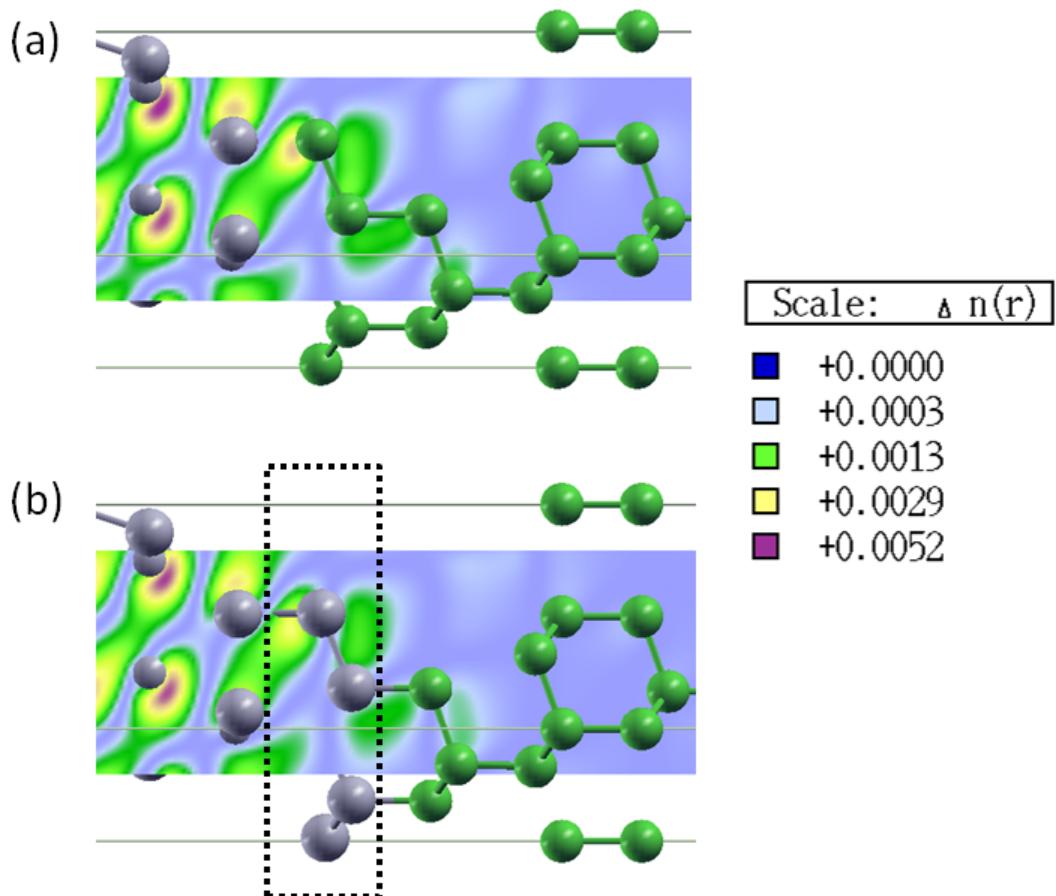


図 4.31: 計算によって得られた、Sn/Ge 界面における金属の波動関数 (MIGS) が属するバンドの電荷密度の Ge への侵入の様子。G 点においてフェルミ面より 0.4eV 上の波動関数を用いている。(a) が $-Sn/Ge$ 界面であり、(b) が $-Sn$ 層を 2 層挿入した $-Sn/(-Sn)_2/Ge$ 界面である。 $-Sn$ 層は破線で囲んだ位置に形成されている。

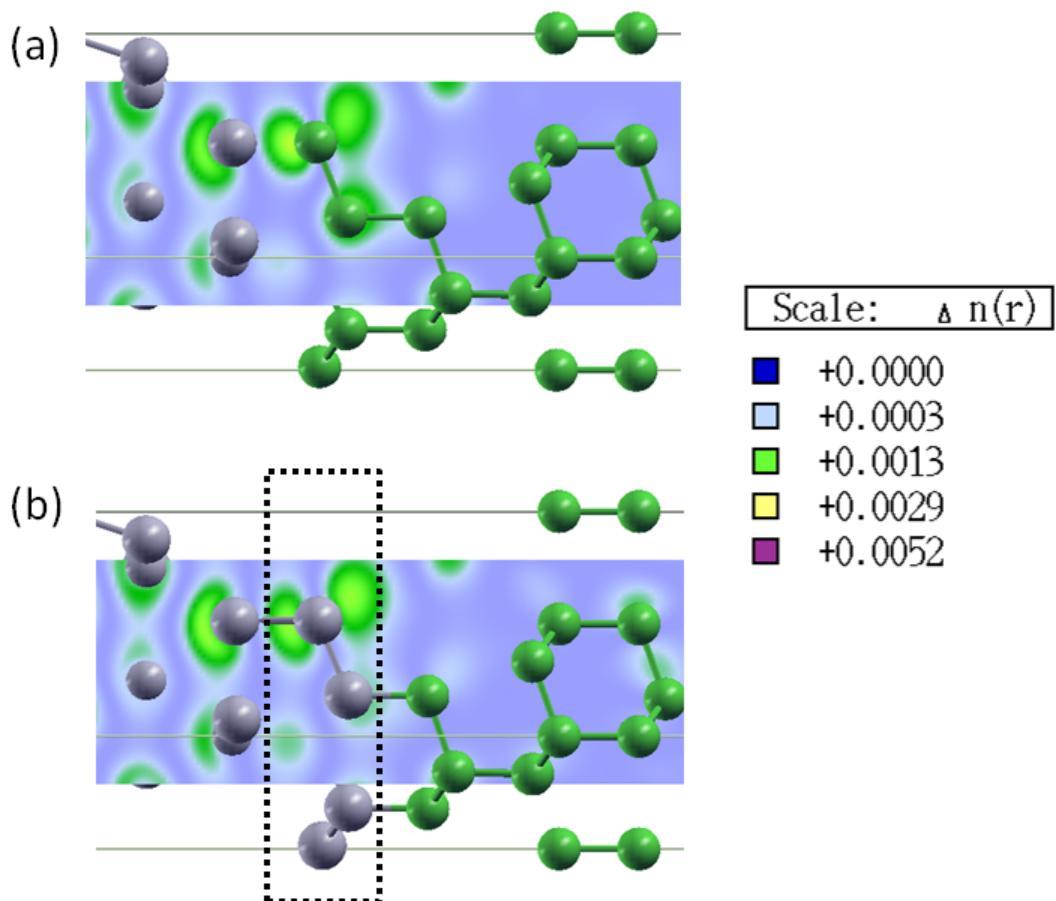


図 4.32: 計算によって得られた、Sn/Ge 界面における金属の波動関数 (MIGS) が属するバンドの電荷密度の Ge への侵入の様子。フェルミ面極近傍の波動関数を用いている。(a) が -Sn/Ge 界面であり、(b) が -Sn 層を 2 層挿入した -Sn/(-Sn)₂/Ge 界面である。-Sn 層は破線で囲んだ位置に形成されている。

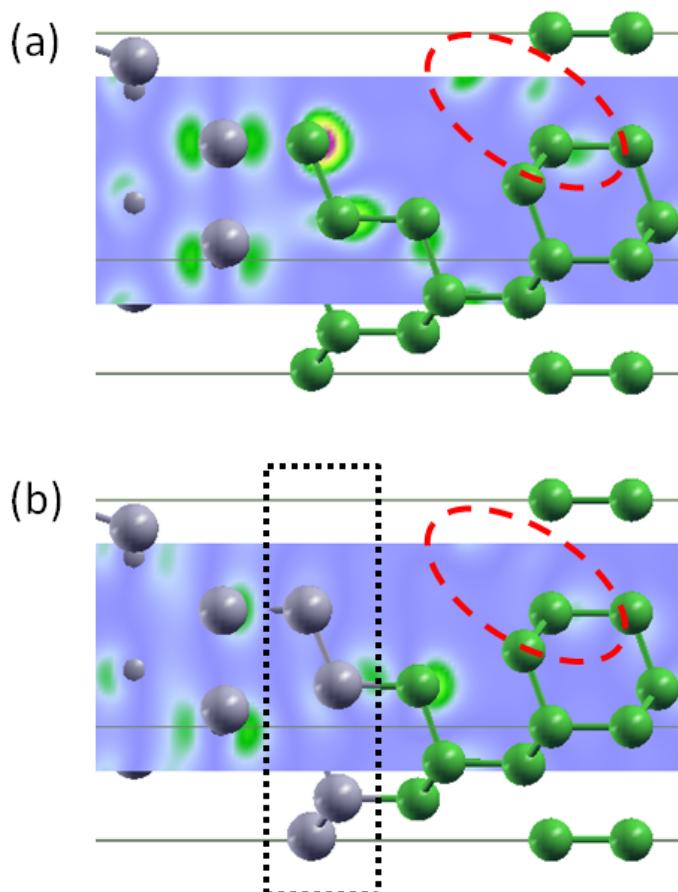


図 4.33: 計算によって得られた、Sn/Ge 界面における金属の波動関数 (MIGS) が属するバンドの電荷密度の Ge への侵入の様子。G 点においてフェルミ面より 0.3eV 下の波動関数を用いている。(a) が -Sn/Ge 界面であり、(b) が -Sn 層を 2 層挿入した -Sn/(-Sn)₂/Ge 界面である。-Sn 層は破線で囲んだ位置に形成されている。

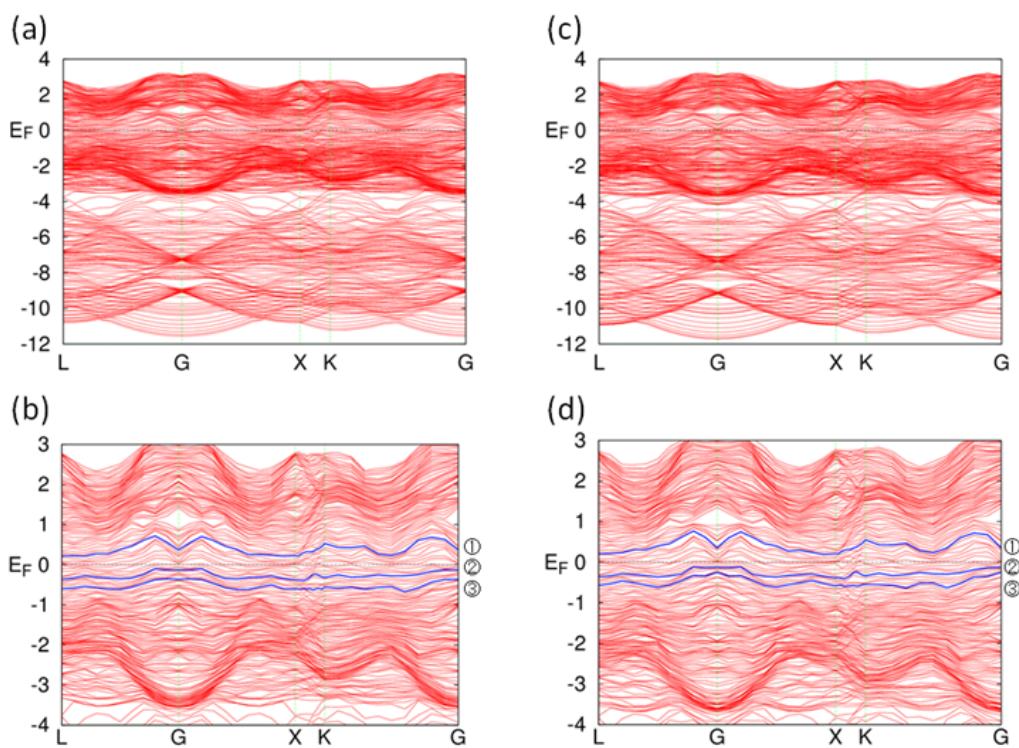


図 4.34: 計算によって得られた、Sn/Ge 界面におけるバンド構造。(a) が $-Sn/Ge$ 界面、(b) は (a) のフェルミ面付近を拡大したもの。同様に (c) は $-Sn/(-Sn)_2/Ge$ 界面におけるバンド構造、(d) はそれを拡大したものの。(b) と (d) における青い線であらわされたバンドは、図 4.31 ~ 図 4.33 において描いた、金属 Sn の MIGS の電荷密度を求めたバンドである。

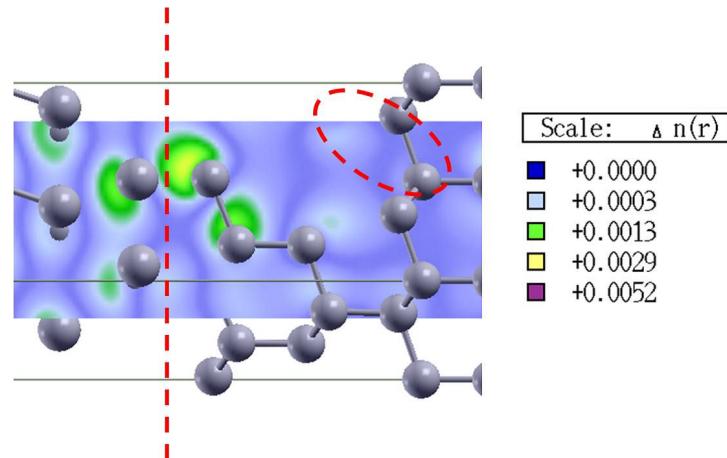


図 4.35: 計算によって得られた、 α -Sn/ α -Sn 界面における金属の波動関数 (MIGS) が属するバンドの電荷密度の α -Sn への侵入の様子。xy 方向は Ge の格子定数の場合である。フェルミ面より下の波動関数を用いており、図 4.33 に対応している。赤の破線が界面位置になる。 α 層のみの場合、図 4.33 でも比較していた赤線で囲んでいる半導体内の 5 層目程度の領域で密度はほぼない。また、界面近傍に大きい電荷密度が見えているが、この電荷の様子も α -Sn/Ge の場合とは異なっている。

4.4.4 実験結果との比較

4.1.3 節でも述べたように、Sn バルクの α - β 転移温度は 13.2 であり、室温では α -Sn 構造は存在しない。しかし、イオン性のある化合物半導体の CdTe や InSb 上に成長させた場合、130 度で α - β 転移が起きることが知られている [53, 54]。つまり、基板上では α - β 転移温度がバルクとは異なるため、実験で行われた室温成長の場合は Ge 上に α -Sn が形成される可能性がある。実際、図 4.8 に示したように、半導体として Si を用いた Sn/Si(111) 界面では、 β -Sn/ α -Sn/Si(111) が存在するという報告がある [56]。途中で相が変わるのは、基板と α -Sn の格子定数の違いによる歪エネルギー損がコヒーレントな α -Sn が厚くなると増加するためである。 α -Sn 構造は格子定数が 6.49 であり、Si の 5.43 と比べると 20% も大きくなるため、Si 層に格子定数を整合させたコヒーレントな α -Sn が数層しか形成されない。同様のメカニズムは、 α -Sn/Ge 界面でも可能である。Ge の格子定数は 5.65 であり、 α -Sn より 15% 程大きい。

また、Sn と Ge は固溶度が 1% 以下であり、150 以下では Ge 表面上に偏析されることが知られている [65]。このため、室温成長では混晶化は起きないと考えられる。

一方、計算によると α -Sn 層を挟んだ界面は準安定であった。これらのことから、Ge 界面上に Sn を室温で成長させた場合は、 α -Sn/ α -Sn/Ge のような構造が出来上がり SBH がピニングから変化する。その原因は、 α -Sn/Ge 界面でのオフセットの存在と、 α -Sn が金属波動関数の Ge への侵入を弱めることにある。しかし、アニール処理によって α -Sn 層が

存在しなくなり $\gamma\text{-Sn}$ 層に変化すると、金属波動関数が Ge に深く侵入できるようになり再びピニングすると考えられる。

4.5 結論

金属/Ge 界面においては、金属種に依らず金属のフェルミエネルギーが価電子帯上端にピニングし、SBH が一定になることが、多くの金属に対して知られていた。しかし、最近、 $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}$ 界面や Sn/Ge 界面において、この SBH の値が変化する現象が観測されたが、その理由は明らかでなかった。そこで本研究では、第一原理計算を用いて、その理由を検討した。

$\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}$ 界面においては、Ge 側から Fe_3Si へ電荷移動が起き、多くの場合フェルミレベルピニングが起きている。しかし、 $\gamma\text{-Fe}_3$ 界面は安定な Si-Ge 共有結合を持つために、成長初期には形成されやすく、この界面では、電荷を多く持つ Fe_3 原子の配位が減少すること、および、Si-Ge 結合が形成されることで、Ge 側から Fe_3Si 側への電荷移動量が増加し、他の界面に比べて SBH が約 0.1eV 大きくなることを明らかにした。最近の実験においては、初期に 界面が作られること、SBH が大きくなる界面では Si-Ge 結合が作られていることが見出されていて、本研究の結果は、これら実験とよく一致している。

また、 Sn/Ge 界面においては、金属 Sn/Ge 界面に、半導体 Sn 層が存在すると SBH が変化することを示した。その原因是、半導体である $\gamma\text{-Sn}/\text{Ge}$ 界面のオフセットが $\gamma\text{-Sn}$ と Ge 間の SBH に付加されるためである。室温成長で界面に $\gamma\text{-Sn}$ が発生し、アニールにより消滅すると、実験結果を説明する 1 つの理由になると考えられる。

金属/Ge 界面におけるフェルミレベルのピニングは、金属種によらない変化であることから Ge 半導体自身の性質が決めているものである。一方、本研究で明らかにしたピニング位置からの SBH の変調は、Ge に接合した金属シリサイド内での電荷移動や、電極原子の相変化がその主な原因である。これらは、従来の、金属を単なるフェルミエネルギーだけで特徴づけていた MIGS に基づく CNL 理論では考えられていなかった、界面近傍での金属層の変化がピニングを破る原因になっていることを意味していて、SBH 変調の新しいタイプの現象であると考えられる。

第5章 まとめ

5.1 本研究のまとめ

本論文では、金属/半導体界面のショットキーバリア (SB) に関する 2 つの研究を行った。1 つは、界面の構造欠陥が引き起こす SB 变化の解明、もう 1 つはフェルミレベルピニングが破れる仕組みの解明である。各々の研究により、明らかになったことをここにまとめる。

従来、清浄界面における SB は、MIGS という界面状態に電子が占有されて決まる半導体の有効的なフェルミ準位である電荷中性準位 (CNL) に、金属のフェルミ準位が整列すると言う理論で理解され、その結果はおおむね実験結果をよく説明した。一方、乱れがある界面の SB に関しては、特定の欠陥が CNL を決めると考えたり、半導体のダングリングボンドが CNL を決めると言った理論があるが、ミクロな電子状態計算によりその妥当性を検討した研究はない。そこで本研究では、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて、代表的な Au/Si 界面等を対象に、界面の Si 側に様々な点欠陥が発生した場合、SB は清浄界面からどのように変化するか、界面ではどの欠陥が発生しやすいかを調べた。バンド構造や電荷分布を解析することにより、以下が明らかになった。

(1) 格子間 Si 欠陥や格子間 Au 欠陥が界面近傍にできると、バンドギャップ内の伝導帯側に電子を占有した Si のダングリングボンド状態が生じ、この状態から Au 側へ電荷移動が起きてショットキーバリアの高さ (SBH) が清浄界面より上昇する。一方、Si 原子空孔や置換 Au 欠陥が界面近傍にできると、バンドギャップ内に特徴的な準位は生じず、SBH は変化しない。つまり、全ての欠陥が SBH を変化させるわけではない。(2) 界面近傍には、Si 原子空孔や置換 Au 欠陥が発生しやすいが、2~3 原子層離れると、格子間 Si や格子間 Au 欠陥が増える。前者は、SBH を変化させることはないが、その原因の 1 つは界面近傍のみに発生することと関係すると考えられる。(3) 以上の結果から、界面の構造の乱れは SBH を上昇させる方向だけに働くことになる。この結果は、従来の経験的な理想係数を使って解釈されていた実験結果をミクロな立場から初めて説明するものである。

次に、強いフェルミレベルピニングが起こる金属/Ge 界面の研究を行った。この界面では、最近 Fe_3Si シリサイドや Sn などを電極材料として用いた界面で、金属のフェルミ準位がピニングから外れる現象が観測された。これは電荷中性準位の考え方からは理解できない現象であり、そのメカニズムに興味が持たれるがいまだ解明されていない。そこで本研究では、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて、実験でピニングからのずれが確認された $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}(111)$ 、 $\text{Sn}/\text{Ge}(111)$ 界面の SB を求め、ピニングが破れた原因を調べ

た。 $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}(111)$ 界面は、乱れのない清浄界面においても複数の界面構造が考えられるので、それら全ての界面について計算を行い、安定性と SBH 変調について検討した。また、 $\text{Sn}/\text{Ge}(111)$ 界面は、金属 Sn/Ge 界面に半導体 Sn 層が存在する構造が考えられるため、半導体 Sn 層の厚さを変えながら計算を行い、SBH 変調との関係について検討した。その結果、以下が明らかになった。

(1) $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}$ 界面では電荷は一般に Ge から Fe_3Si 側に移動する。8種類の界面構造の中で、 Fe_3 界面のみで電荷移動量が多く、移動は界面から奥の層まで起こり、この電荷移動によって SBH が上昇した。この電荷移動の原因は、 Fe_3Si 界面原子のバルクからの配位数変化と、Si-Ge 共有結合の存在にある。つまり、 -Fe_3 界面では、 Fe_3Si 側の界面原子が、配位数の減少によりバルクの場合と比べて電荷を十分に周囲から受け取れず、電荷が減少する。同時に、Si-Ge 結合が界面に発生し、この Si 原子から Fe_3Si の奥の層への電荷移動が起こる。これは、Fe-Ge を持つ他の7種類の界面では起こらない現象であり、Si-Ge 結合を持つ界面特有のものであることがわかった。(2) 界面の形成エネルギーを比較することにより、界面では Fe-Ge 結合と比べ結合エネルギーの大きい Si-Ge 結合を持つ -Fe_3 界面が安定である。一方、界面では、 Fe_1/Fe_3 、 Si 界面が同程度に安定となった。しかし、

と界面を比較すると、界面は Fe_3Si 側の界面原子の配位数が面と比べ大きく減少するため、界面の方が安定となる。(3) 以上の結果を基に、実験で観測されたピニングの破れは、次のように説明できる。 $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}$ 界面は、小面積であれば、最初 Ge 表面の安定な表面上にシリサイドが清浄に形成され、SBH の大きい -Fe_3 界面が実現する。しかし、この界面を熱してアニールすると、界面の Ge が吐き出され、界面はより安定な界面に変わり、SBH はピニングの位置に動く。このシナリオの妥当性は、最近のいくつかの実験で確認されている。

次に、 Sn/Ge 界面については、(1) 金属である -Sn のつくる Sn/Ge 界面に半導体 Sn 層が存在すると SBH が上昇する。この原因是、半導体同士の $\text{-Sn}/\text{Ge}$ 界面のオフセットの存在と、 -Sn が金属 -Sn の波動関数の Ge への侵入を弱めることにある。 $\text{-Sn}/\text{Ge}$ 界面のオフセットは、金属である -Sn のつくる $\text{-Sn}/\text{Ge}$ 界面や $\text{-Sn}/\text{-Sn}$ 界面よりも大きく、これが SBH に付加されるため $\text{-Sn}/\text{-Sn}/\text{Ge}$ 界面では SBH が大きくなる。また、 -Sn 層が存在すると、 -Sn の波動関数が Ge に深く侵入できなくなり、Ge のピニング位置から外れることが可能になる。(2) 界面の形成エネルギーを比較すると、 -Sn 層が存在する場合は準安定であり、 -Sn 層が存在しない金属 Sn/Ge 界面が最安定であった。これは、半導体 Sn の格子定数が Ge よりも 15% 程大きいために、Ge 基板上にコヒーレントな -Sn 層が存在すると歪エネルギー損が発生するためである。(3) 以上の結果を基に、実験で観測されたピニングの破れは、次のように説明できる。 Sn/Ge 界面は、室温で成長させた場合であれば、 $\text{-Sn}/\text{Ge}$ 界面に -Sn 層が数層存在し、SBH が大きくなる。しかし、この界面をアニールすると、 -Sn 層は存在できなくなり、 $\text{-Sn}/\text{Ge}$ 界面が実現され SBH はピニング位置に動く。

以上の結果は、最近の実験結果においてピニングが破れた原因是、従来の SBH の理論で

は考えられていなかった金属側の界面構造にあることを意味している。このように本研究の結果は、新しいSBH決定のメカニズムを提案するものである。

5.2 課題と展望

最後に、本研究において残された課題とその展望を述べる。金属/半導体界面での構造乱れがショットキーバリアに与える効果を調べるために、本研究では最も代表的なAu/Si界面を取り上げ、最も発生しやすい点欠陥を考えた。(同様の検討は、Al/Si界面及びFe₃Si/Ge界面でも行った。)そこで、構造乱れが実際にSBを一方向に変化させること、欠陥に依りSBを変化させないものがあること等を明らかにした。次に行うべきは、金属種を変化させたり、半導体をGaAsのような化合物半導体にまで拡張して、SB変化はどの方向に向かうのか、その大きさに特徴はあるのかなどの化学的傾向を調べる必要がある。それを基に、乱れた界面におけるSBの一般的な理論をつくる展開が期待される。

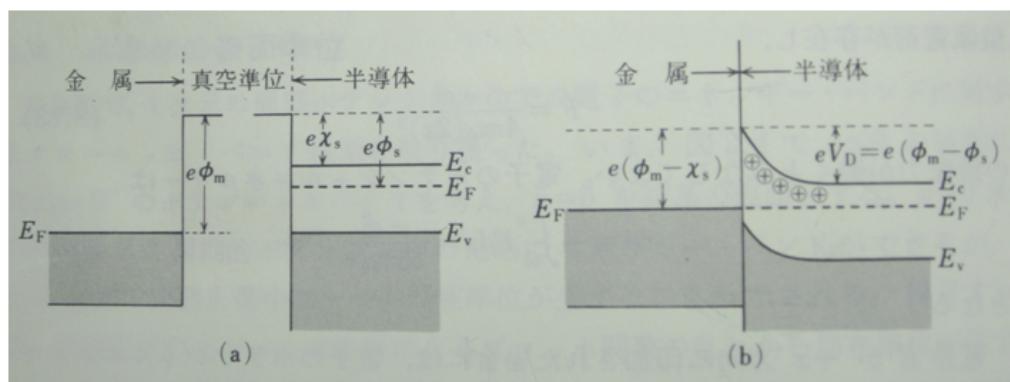
一方、フェルミレベルピニングを破る仕組みを、Fe₃Si/Ge界面、Sn/Ge界面において明らかにした。金属層側の構造がSBを決定する原因にもなりうるという本研究の結果は、今までのSBの考え方にはないものである。この考え方によると、バーディーン極限を破るようなSBも実現できる可能性があり、本結果は、応用での界面設計にも重要な示唆を与えると考えられる。こうした金属層側の構造をより簡単にとらえたモデル理論を構築することも、残された課題の1つと考えられる。

付録 A 理想係数について

理想係数について議論する前に、ショットキーバリアでの整流特性の理論式を導出する。なお、本文内では簡略化のため省略していたが、この付録では、金属/半導体界面でのバンドの曲がりを考慮した上で式を導出する。多くの半導体においては、電流を増やすために不純物を置換型としてドープする。例えば、SiにPやAsをドープすると、伝導帯下端のすぐ下に電子を持つドナー準位が発生する。室温では、この準位から電子が伝導帯に励起される。特に、金属との界面では、ショットキーバリアにより、この準位のエネルギー位置は高くなり、図A.1(b)のように電子を放出して正に帯電する。そのため、ポアソン方程式を解くと、ポテンシャル、つまり伝導帯下端は下に凸に二次曲線で曲がる。これがバンドの曲がりである。バンドの曲がりの幅は、ドープの濃度によって変わるが、典型的には100Åの長さとなる。

以下では電子に対する議論を行う。

図A.1に、本付録で考える金属/半導体界面のエネルギーダイアグラムを示す。図は[66]より引用した。金属と半導体は接触の際にフェルミエネルギー E_F が一致するようになる。特に、半導体では、ドナー準位と伝導帯下端の間に E_F が位置する。その際に金属側から見たショットキーバリアは、 $e\phi_B = e(\phi_m - \chi_s)$ となる。また、半導体側から乗り越えるべきバリアは、電圧($-V$)を半導体側に加えると、図の V_D を用いて $e(V_D - V)$ となる。



図A.1: バンド曲がりを考えた場合の金属/半導体界面のエネルギーダイアグラム。[66]より引用。(a) が金属と半導体の接触前、(b) が接触後を表わす。

金属/半導体界面での整流特性は、熱電子放出の理論により導出される。界面での半導体

から金属への電流密度は (z は界面に垂直な方向 : 図 A.1 の横方向)

$$J_{s \rightarrow m} = e \iiint v_z f(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z \quad (\text{A.1})$$

である。ここで $f(\vec{v})$ は、伝導帯の電子がバリアを乗り越えるので、ドナー準位から伝導帯に励起された電子のみ考えればよく、ドナー準位と伝導帯下端にはギャップがあるので、フェルミ分布ではなくマクスウェル分布となる次の分布関数で十分である。

$$f(\vec{v}) = \rho_e \left(\frac{m^*}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[-\frac{m^* v^2}{2k_B T} \right] \quad (\text{A.2})$$

これを、代入すると

$$\begin{aligned} J_{s \rightarrow m} &= \frac{e \rho_e (m^*)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi k_B T)^{\frac{3}{2}}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{m^* v_x^2}{2k_B T} \right] dv_x \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{m^* v_y^2}{2k_B T} \right] dv_y \\ &\quad \times \int_{v_{0z}}^{\infty} v_z \exp \left[-\frac{m^* v_z^2}{2k_B T} \right] dv_z \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

となる。 v_z は界面のバリアを乗り越える必要があるため、下限 v_{0z} は

$$\frac{1}{2} m^* v_{0z}^2 = e(V_D - V) \quad (\text{A.4})$$

となる。また、x,y 方向には積分公式

$$\int_0^{\infty} e^{-a^2 x^2} dx = \frac{\sqrt{2}}{2a} \quad (\text{A.5})$$

を用いることができる。これらを用いると、電流密度は

$$J_{s \rightarrow m} = e \rho_e \left(\frac{k_B T}{2\pi m^*} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{e(V_D - V)}{k_B T} \right] \quad (\text{A.6})$$

となる。

一方、伝導帯に励起された電子濃度 ρ_e は、状態密度 $N_e(E)$ と分布関数 $f(\vec{v})$ の積をエネルギーで積分することによって得られる。

$$\rho_e = \int_{E_c}^{\infty} N_e(E) f(\vec{v}) dE = \frac{(2m_e)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{E_c}^{\infty} dE \frac{(E - E_c)^{\frac{1}{2}}}{f(\vec{v})} = 2 \left(\frac{2\pi m^* k_B T}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{A.7})$$

ここで、 $E_C - E_F \simeq 0.01 \text{eV} \ll e(V_D - V)$ なので、図 A.1(b) の $eV_D \simeq e\phi_B$ としてよく、電流 $I_{s \rightarrow m}$ は

$$I_{s \rightarrow m} = A^* T^2 \exp \left[-\frac{e(\phi_B - V)}{k_B T} \right] \quad (\text{A.8})$$

となる。ここで、 A^* はリチャードマン定数と呼ばれ、

$$A^* = \frac{4\pi em^*k_B^2}{h^3} \quad (\text{A.9})$$

である。

金属から半導体への逆方向では、電圧化でも金属側のポテンシャルは一定で変わらないので (V の効果は半導体の E_C 位置を V 上昇させただけ) 上記の式で $V = 0$ の場合を用いればよく、

$$I_{m \rightarrow s} = A^* T^2 \exp \left[\frac{e\phi_B}{k_B T} \right] \quad (\text{A.10})$$

これらより、半導体から電極へ流れる正味の電流は

$$I = I_{s \rightarrow m} - I_{m \rightarrow s} = I_0 \left[\exp \left(-\frac{eV}{k_B T} \right) - 1 \right] \quad (\text{A.11})$$

となる。ここで I_0 は逆方向飽和電流であり、

$$I_0 = A^* T^2 \exp \left[\frac{e\phi_B}{k_B T} \right] \quad (\text{A.12})$$

である。これが、熱電子放出の式である。

ところで、実際の系では、この式のように電流は流れない。そこで、理想係数 n を次のように導入すると、多くの実験結果が整理できることがよく知られている。

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{eV}{nk_B T} \right) - 1 \right] \quad (\text{A.13})$$

理想係数は、 $I - V$ プロットを行った際の、片対数 ($\ln I - V$) での順方向バイアスでの直線領域の傾きとして得られる。上の式から、理想係数 n は電圧を加えた非平衡な $eV \gg k_B T$ においては、

$$n \cong \frac{q}{kT} \frac{dV}{d(\ln I)} \quad (\text{A.14})$$

と得られる。この式から、温度が低い場合に理想係数が高くなることがある。例えば、図 A.2 は、実験において観測された Au/Si 界面での理想係数とドーパント濃度 N_D の関係を、4 つの温度に対して示している。図は [4] より引用した。これから分かるように、77K では $N_D = 10^{17} (cm^{-3})$ 程度で理想係数が 1.2 を越えることとなる。これに対して、300K や 375K のときには $N_D = 10^{17} (cm^{-3})$ 程度では理想係数はほぼ 1.0 となり、熱電子放出の理論のみで説明できるようになっている。

ところで、実験的にはドーパントの濃度が高い場合に理想係数が高くなることが知られている。理想係数は $\ln I - V$ プロットの傾きを表わすため、理想係数が高いと言うのは電流が流れやすくなつたことを示しており、キャリアがバリアを乗り越える熱電子放出の理論

では説明できない電流が発生していることになる。その主な電流は、ドーパント(図 A.1(b)の \oplus)やそれによって発生した欠陥準位を介した界面でのトンネル電流による寄与が表れていることを意味する。図 A.3 に、図 A.2 で用いた Au/Si 界面において、トンネル電流と熱電子放出電流との比率を、温度とドーパント濃度ごとに表わしたものを見せる。図 A.2 と同様に [4] からの引用である。ドーパント濃度が高くなるにつれて、トンネル電流の寄与の比率が高くなっていることが分かる。特に、通常のドーピング濃度である $10^{18}(\text{cm}^{-3})$ を超えると、室温でも熱電子放出電流と変わらない大きさを持つ。

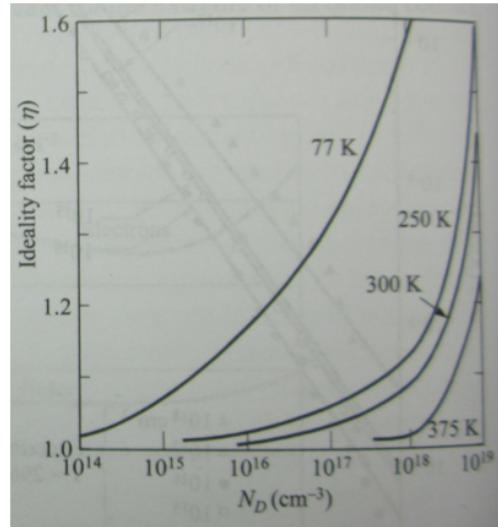


図 A.2: Au/Si 界面におけるドーパント濃度 N_D と理想係数の関係を 4 つの温度ごとに計測した結果。[4] より引用。

ところで、ドーパント自体は真性半導体からすれば欠陥である。また、ドーパントが多いとその周りにはトンネル電流を助ける欠陥準位も発生すると考えられる。このような観点から、 n が大きいことと、界面の質が悪い(乱れがある)ことが関係していると考えられる。

一方、ショットキーバリアの値は、この n とは独立のものであり、 n と SBH の関係は、3 章の Au/Si, Al/Si 界面でみたように、金属種によって異なる。本研究は、乱れがある場合 SBH がどう変化すべきであるかを明らかにした研究である。もし、乱れが多いと n が大きくなるならば、 n が大きくなると SBH がどう変化するかを示したことになる。乱れと n の関係については、更に研究する必要がある。

最後に、 $I - V$ プロットの例を図 A.4 に示す。本文でも引用した、Güler ら [18] による Ni/Si 界面での $I - V$ プロットである。まず、 $V < 0$ の領域においては逆方向の電流となるために、 I_0 で示された飽和電流の値となってほぼ一定なことが分かる。次に、 $V > 0$ の領域を見ると、この片対数グラフにおいてほぼ直線となる領域が 0.1V 付近で現れており、この傾きによって理想係数 n が決定される。グラフでは $n = 1.10$ となっているため、トンネル電流が少なからず発生していることを示しており、均一で清浄な界面ではなく、不均一な領域が発生した界面であることになる。

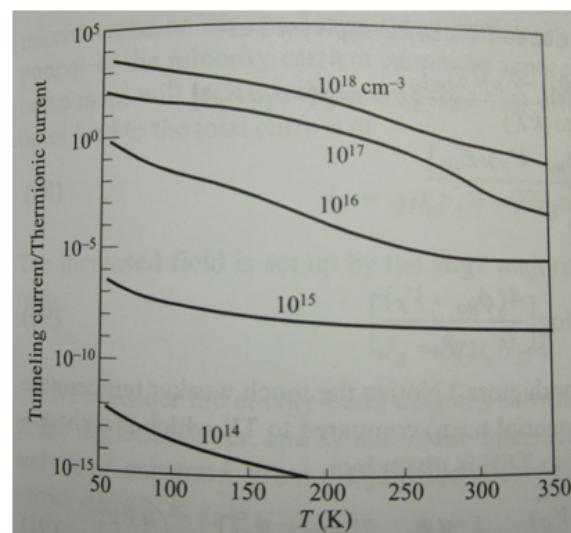


図 A.3: Au/Si 界面における熱電子放出電流とトンネル電流の比率を、ドーパント濃度ごとに温度の関数として示したもの。[4] より引用。

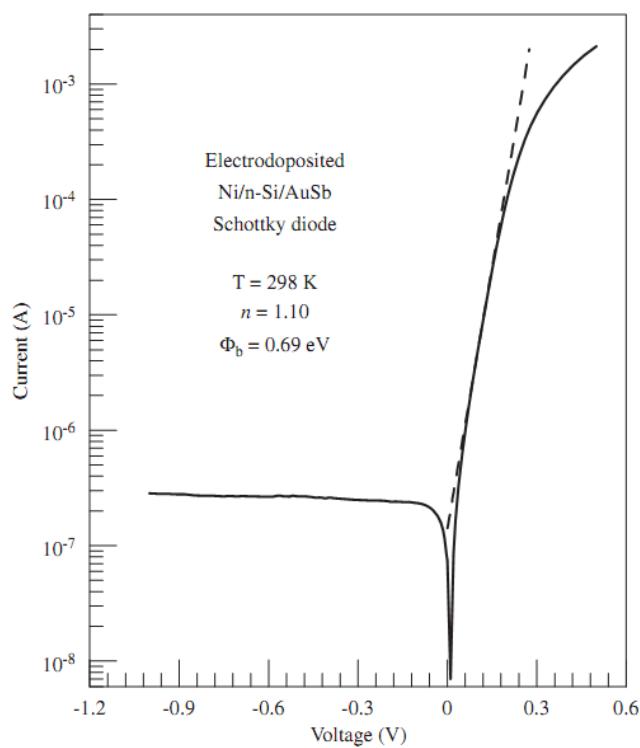


図 A.4: Güler ら [18] による、Ni/Si 界面での $I - V$ プロットの例。点線が理想係数 n の表わす傾きとなっている。

参考文献

- [1] W. Monch: *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, Springer, Berlin, (1993).
- [2] J. Bardeen: Phys. Rev. 71 (1947) 717.
- [3] M. L. Cohen: J. Vac. Sci. Technol. 16 (1979) 1135.
- [4] S. M. Sze: *Physics of Semiconductor Device*, John Wiley & Sons, Hoboken, (2006).
- [5] V. Heine: Phys. Rev. A 138, (1965) 1689.
- [6] J. Tersoff: Phys. Rev. B 52, (1984) 6.
- [7] 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: ECS transactions 3 (2006) 129.
- [8] M. Cardona and N. E. Christensen: Phys. Rev. B 35 (1987) 12.
- [9] D. Penn: Phys. Rev. 128 (1962) 2093.
- [10] A. Baldereschi: Phys. Rev. B 7 (1973) 5212.
- [11] W. E. Spicer, I. Lindau, P.R. Skeath, and C.Y, Su: J. Vac. Sci. Technol. 17 (1980) 1019.
- [12] H. Hasegawa and H. Ohno: J. Vac. Sci. Technol. B 4 (1986) 4.
- [13] W. A. Harrison: *Electronic Structure and the Properties of Solids : The Physics of the Chemical Bond*, San Francisco, CA, Freeman, (1980).
- [14] O. F. Sankey, R. E. Allen, S. F. Ren and J. D. Dow: J. Vac. Sci. Technol. B 3 (1985) 1162.
- [15] J. Tersoff: Phys. Rev. B 30, (1984) 8.
- [16] H. Hasegawa, L. He, H. Ohno, T. Sawada, T. Haga, Y. Abe, and H. Takahashi: J. Vac. Sci. Technol. B 5, (1987) 4.

- [17] W. A. Harrison and J. Tersoff: *J. Vac. Sci. Technol.* B4, (1986) 1068.
- [18] G. Guler, O. Gullub, O.F. Bakkalogluc, and A. Turut: *Physica B* 403 (2008) 2211.
- [19] M.E. Aydina, K. Akkilic, and T. Kilicoglu: *Appl. Surf. Sci.* 225 (2004) 318.
- [20] A. Dimoulas, P. Tsipas, A. Sotiropoulos, and E. K. Evangelou: *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 252110.
- [21] T. Nishimura, K. Kita, and A. Toriumi: *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 123123.
- [22] H. Haesslein, R. Sielemann, and C. Zistl: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 2626.
- [23] K. Ikeda, Y. Yamashita, N. Sugiyama, N. Taok, and S. Takagi: *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 152115.
- [24] M. Koike, Y. Kamimuta, and T. Tezuka: *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 032108.
- [25] T. Nishimura, K. Kita, and A. Toriumi: *Appl. Phys. Express* 1 (2008) 051406.
- [26] Y. Zhou, M. Ogawa, X. Han, and K. L. Wang: *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 202105.
- [27] K. Yamane, K. Hamaya, Y. Ando, Y. Enomoto, K. Yamamoto, T. Sadoh, and M. Miyao: *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 162104.
- [28] A. Suzuki, S. Asaba, J. Yokoi, O. Nakatsuka, M. Kurosawa, K. Kato, M. Sakashita, N. Taoka, and S. Zaima: *Ext. Abs. Int. Conf. Solid State Device and Materials(SSDM2013)* (2013) 32.
- [29] R. G. Parr, W. Yang; 訳:狩野覚、他、「原子・分子の密度汎関数法」, Springer-Verlag, Tokyo, (1996).
- [30] P. Hohenberg and W. Kohn: *Phys Rev. B* 136, (1964) 864.
- [31] W. Kohn and J. L. Sham: *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [32] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang: *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494.
- [33] Computer program package TAPP (Tokyo Ab initio Program Package) (University of Tokyo, Tokyo, 1983-2013).
- [34] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [35] D. Vanderbilt: *Phys. Rev. Lett.* 41 (1990) 7892.
- [36] K. H. Hellwege: *Landolt – Börnstein : Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* Group III, vol.17a, Springer, Berlin, (1982).

- [37] C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics* (seventh edition) Wiley, New York, (1996).
- [38] T. Nakayama, Y. Kangawa, and K. Shiraishi: *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, eds. P. Bhattacharya, R. Fornari, and H. Kamimura Vol.I, p.113, (Elsevier B.V., Amsterdam, 2011).
- [39] 中山隆史、白石賢二: 表面科学 Vol. 28, (2007) 28.
- [40] M. A. Yeganeh, Sh. Rahmatollahpur, R. Sadighi-Bonabi, and R. Mamedov: Physica B, 405 (2010) 3253.
- [41] T. Nakayama and K. Koinata: Thin Solid Films 520 (2012) 3374.
- [42] Zs. J. Horáth, M. Ádám, I. Szabó, M. Serényi, and Vo Van Tuyen: Appl. Surf. Sci. 190 (2002) 441.
- [43] J. Wong, S. N. Mei, and T. M. Lu: Appl. Phys. Lett., 50 (1987) 11.
- [44] H. Yu, Q. Xie, Y. L. Jiang, D. Deduytsche, and C. Detavernier: ECS Solid State Lett. 1 (2012) 79.
- [45] T. Nakayama, S. Shinji, and S. Sotome: ECS Trans. 16 (2008) 787.
- [46] W.C.A.N. Ceelen, B. Moest, M. de Ridder, L. J. van IJzendoorn, A.W. Denier van der Gon, and H. H. Brongersma: Appl. Surf. Sci., 134 (1998) 87.
- [47] D. Berling, G. Gewinner, M.C. Hanf,, K. Hricovini, S. Hong, B. Loegel, A. Mehdaoui, C. Pirri, M.H. Tuilier, and P. Wetzel: J. Magn. Mater. 191 (1999) 331.
- [48] N. E. Christensen, J. Kudrnovsky, and C. O. Rodriguez: Int. J. Nanoelectronics and Materials 1 (2008) 1.
- [49] K. Kasahara, S. Yamada, K. Sawano, M. Miyao, and K. Hamaya: Phys. Rev. B 84 (2011) 205301.
- [50] L. Lin, Y. Guo, and J. Robertson: Appl. Phys. Lett. 101 (2012) 052110 .
- [51] R. T. Tung: Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 461.
- [52] J. A. Rayne and B. S. Chandrasekhar: Phys. Rev. 120 (1960) 1658.
- [53] J. L. Reno, and L. L. Stephenson: J. Electron. Mater. 19 (1990) 6.
- [54] M. T. Asom, A. R. Kortan, L. C. Kimerling, and R. C. Farrow: Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 1439.

- [55] K. Noda, J. T. Ryu, J., Katayama, and M. K. Oura: J. Vac. Soc. Jpn. 42 (1999) 208.
- [56] D. T. Wang, N. Esser, M. Cardona, and J. Zegenhagen: Surf. Sci. 343 (1995) 31.
- [57] Y. R. Luo: *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, Boca Raton, FL (2007).
- [58] S. Hens, J. Vanhellemont, D. Poelman, P. Clauws, I. Romandic, A. Theuwis, F. Holsteyns, and J. Van Steenbergen: Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 061915.
- [59] J. Coutinho, V. J. B. Torres, R. Jones, S. Oberg, and P. R. Briddon: Appl. Phys. Lett., 88 (2006) 091919.
- [60] J. Shim, I. Song, W. S. Jung, J. Nam, J.W. Leem, J. S. Yu, D. E. Kim, W. J. Cho, Y. S. Kim, D. H. Jun, J. Heo, W. Park, J. Park, and K. C. Sawaswat: IEEE Electron Device Lett. 34 (2013) 15.
- [61] R. Perez, J. Ortega, and F. Flores: Phys Rev. Lett. 86 (2001) 4891.
- [62] H. Huang, C. M. Wei, H. Li, and B. P. Tonner: Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 559.
- [63] H. Matsumoto, S. Yamada, K. Kasahara, K. Hamaya, K. Sawano, M. Miyao, and H. Nohira: Extended Abstracts of the 18th workshop on "Gate Stack Technology and Physics" p.195.
- [64] S. Yamada, J. Sagar, S. Honda, L. Lari, G. Takemoto, H. Itoh, A. Hirohata, K. Mibu, M. Miyao, and K. Hamaya: Phys. Rev. B 86 (2012) 174406.
- [65] P. R. Pukite, A. Harwit, and S. S. Iyer: Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 2142.
- [66] 西沢潤一編、御子柴宣夫: 半導体の物理(改訂版), 培風館, (1991).

謝辞

本研究を進めるにあたり、中山研や元夏目研の方々をはじめ、非常に多くの方々にお世話になりました。特に、指導教官である中山隆史教授には、研究方針の決定だけでなく、半導体・表面界面の物理についてや科学計算に関するアドバイスなど多岐にわたって熱心に指導して頂きました。また、研究に関してのみならず、奨学金の申請など学生生活に関わる非常に多くの面でお世話になりました。この場を借りて、心より御礼申し上げます。

Fe₃Si/Ge 界面における実験結果との比較に関して有意義な議論をさせて頂いた、九州大学の浜屋宏平準教授と東京都市大学の野平博司教授に深く感謝いたします。

また、Sn/Ge 界面における実験結果との比較に関して有意義な議論をさせて頂いた、名古屋大学の中塚理教授に深く感謝いたします。

本研究の一部は、千葉大学における文部科学省グローバル COE プログラムの支援を受けています。

本研究の計算は、東京大学物性研究所スーパーコンピューターセンター、九州大学情報基盤研究開発センター、千葉大学情報基盤センターの各施設を利用しました。

最後に、学生生活送る上で様々な苦労や心配をかけたのにも関わらず、今まで支えてくれました母に心から感謝いたします。