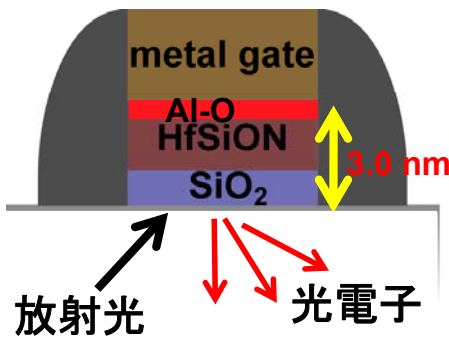


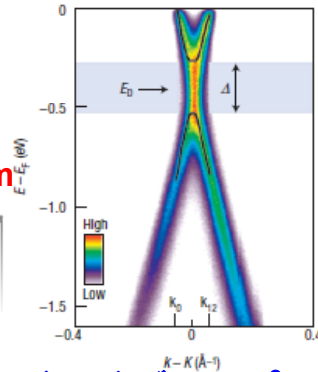
# デバイス開発研究の期待

東京大学大学院工学系研究科・東京大学放射光連携研究機構

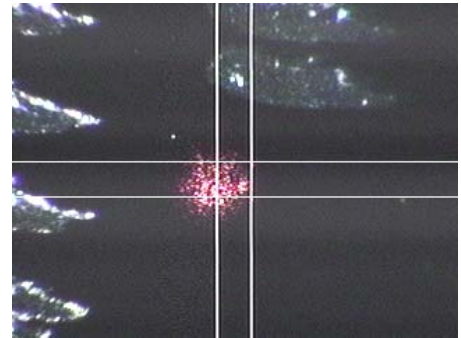
尾嶋正治



LSIゲート構造の  
深さ方向解析



バンドギャップの  
あるgraphene



DVD記録動作の時間変化  
(数10 nsec):理研高田氏

# 放射光サイエンスの夢・ロードマップ(案)

2010                      2020                      2030                      2040                      2050

**エネルギー科学**  
再生可能エネルギー  
燃料電池、太陽電池、蓄電池

**物質科学**  
新規量子物質相  
不均一系、ゆらぎ  
=>新物質概念

**生命科学**  
単一細胞、単一分子の構造・電子状態(機能)

**環境科学**  
グリーンイノベーション  
脱レアメタル、最先端触媒、人工光合成

・物質・生命を究める  
・超強度場科学の創成

**大型放射光施設**

放超・完全コヒーレント    ユビキタス放射光  
射高    フェムト秒    (いつでも、どこでも、  
光輝    ・ナノビーム    たれでも)  
度    ・エネルギー分解能  $\leq 7$  meV

**超高性能検出器開発**

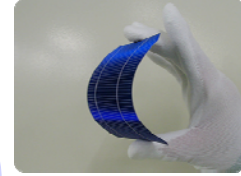
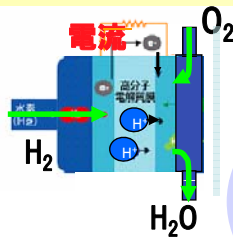
**実環境解析**

再生医療  
iPS細胞  
合理的創薬

計算科学との融合  
設計・合成・解析

放射光キッズ  
@放射光学会

# 高輝度放射光が支える 21世紀のグリーンナノデバイス



## 発電デバイス

④燃料電池、太陽電池

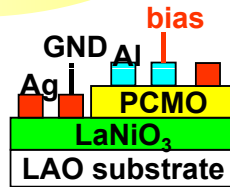
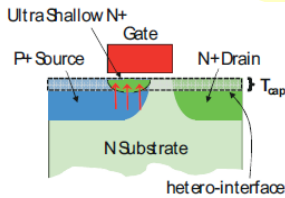
## 高輝度放射光

## 省電力デバイス

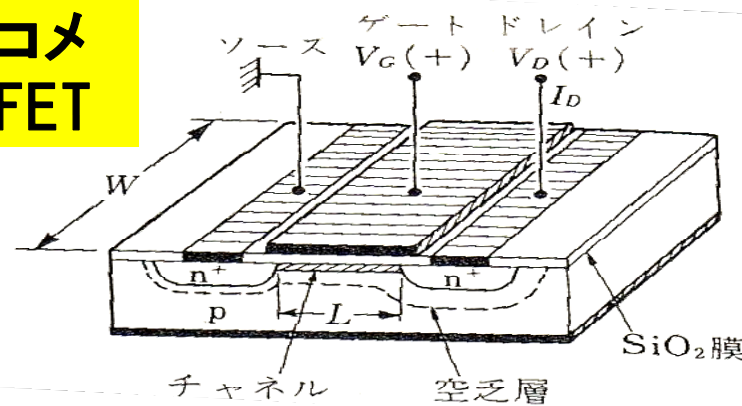
①極低電力FET, ②ReRAM

## 蓄電デバイス

③Liイオン二次電池



## 産業のコメ Si MOSFET



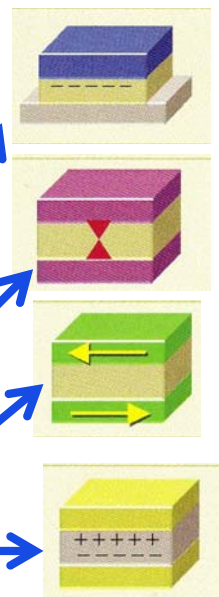
**メモリデバイス** 外場(Input)  
LSI 電圧  
ReRAM 電圧  
MRAM 磁場  
(スピン偏極電子注入)

**エネルギーデバイス**

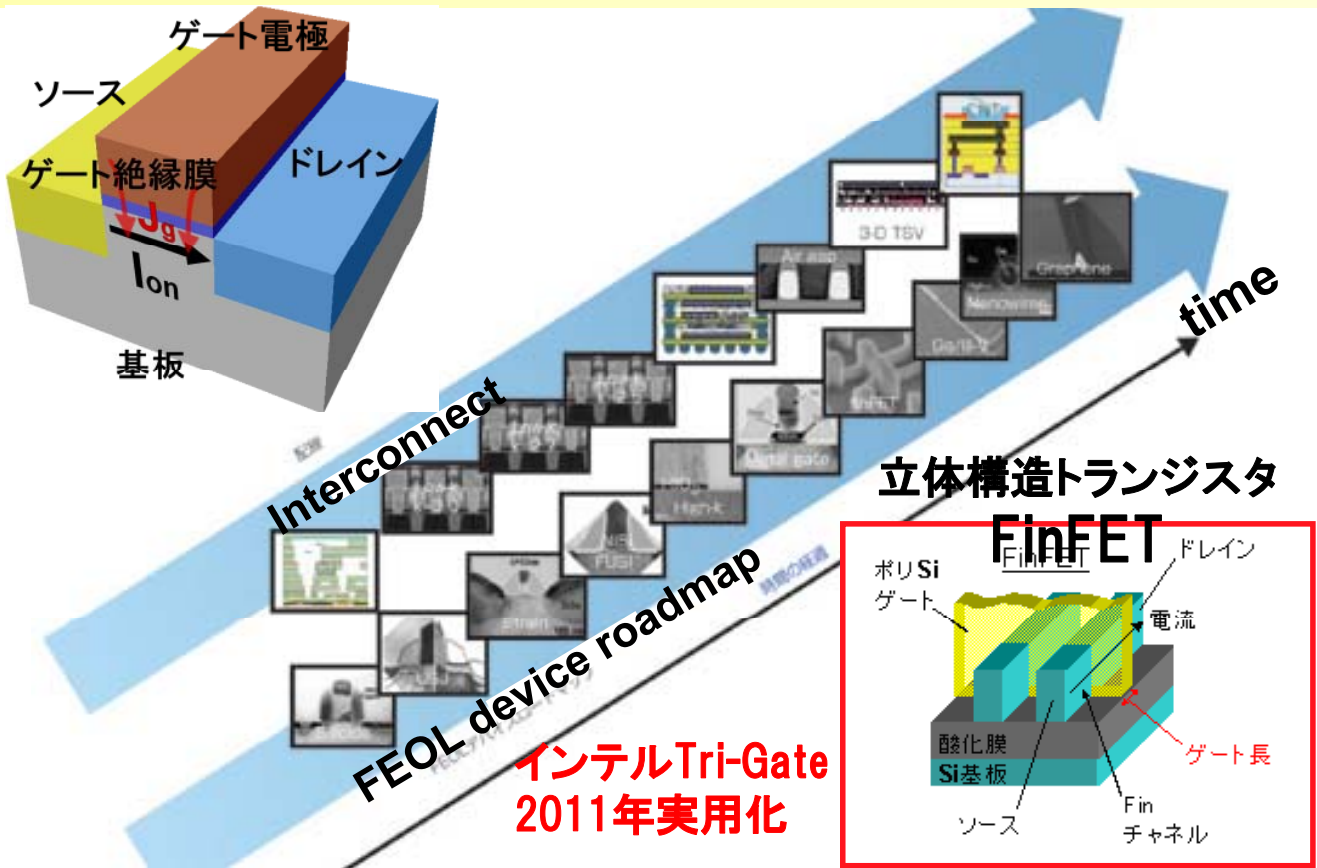
太陽電池 光  
Liイオン電池 Li濃度差  
燃料電池 水素濃度差

**出力(Output)**  
抵抗変化(電流)  
抵抗変化  
磁化方向=>抵抗  
(トンネル電流)  
分極方向

分極=>電圧  
電圧(4V)  
電圧(0.6-0.8V)



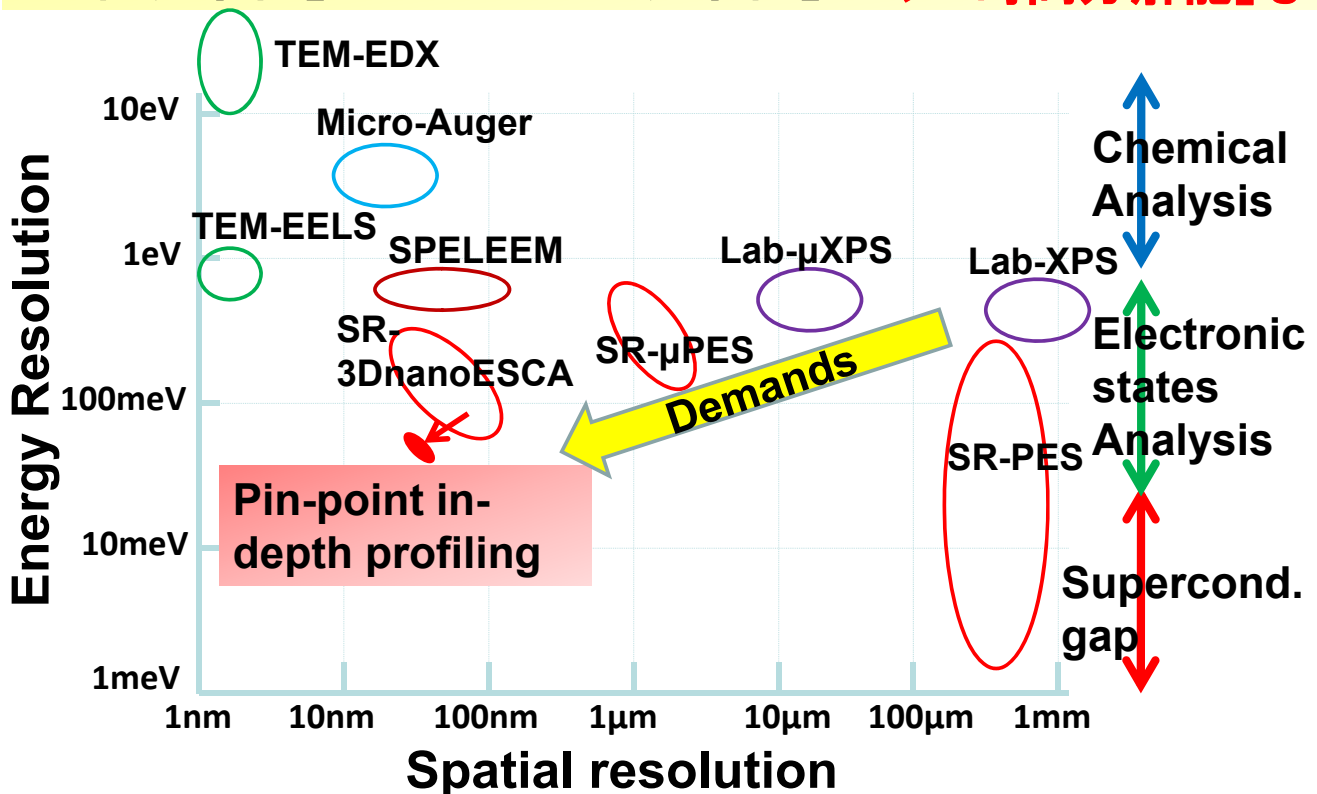
# ① 極低消費電力LSI



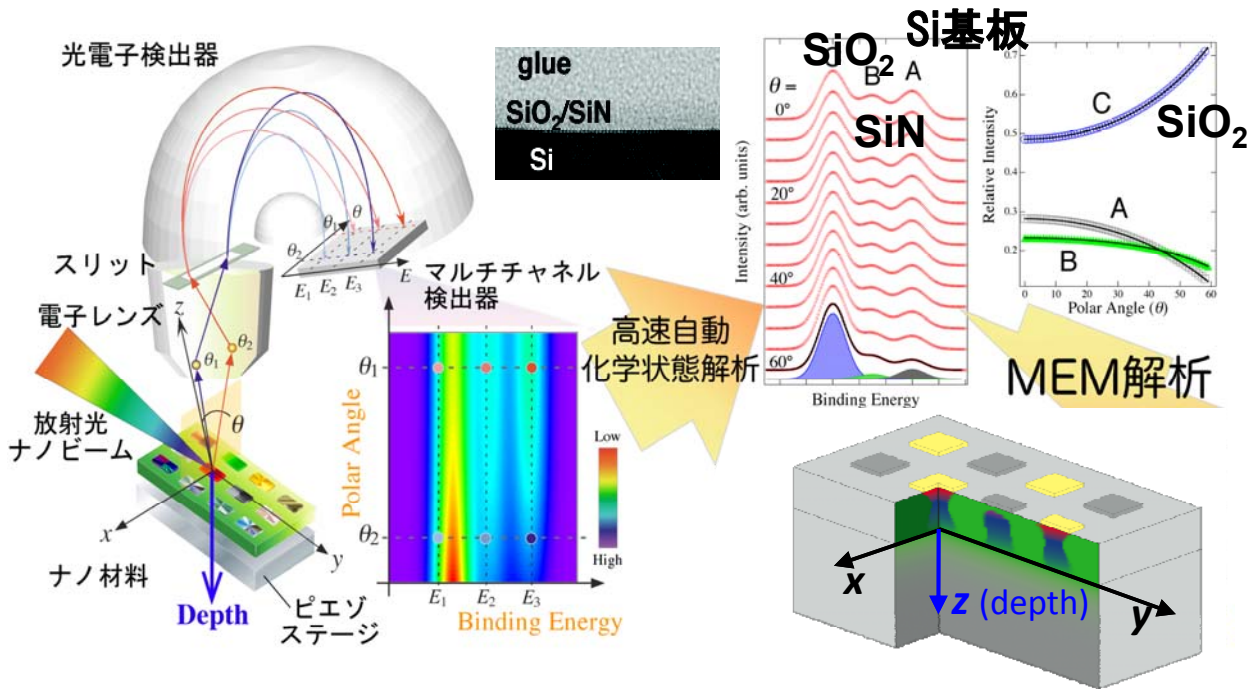
# ナノ分光法の位置づけ

6/33

「空間分解能」と「エネルギー分解能」 => 「時間分解能」も



# 三次元ナノESCA装置



放射光をナノビーム集光し  
試料を二次元面内にス  
キャン(x & y)

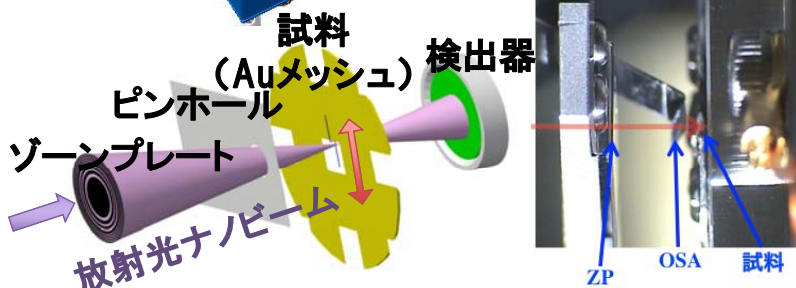
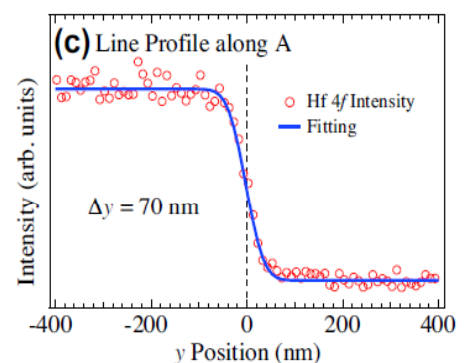
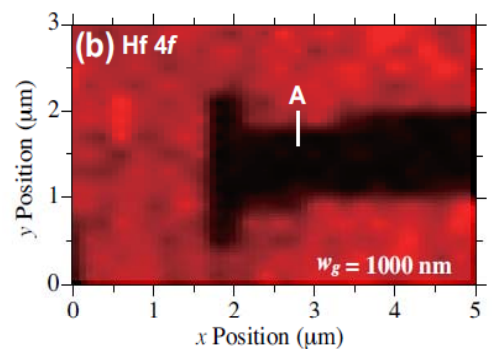
光電子放出角度依存性=>  
電子状態の深さ方向分布  
(z)

電子状態の三次元(x, y + z)ナノスケールマッピング

## 3DnanoESCA@SPring-8 BL07LSU(PFから移設)

VG Scienta  
newR3000  
+-30deg

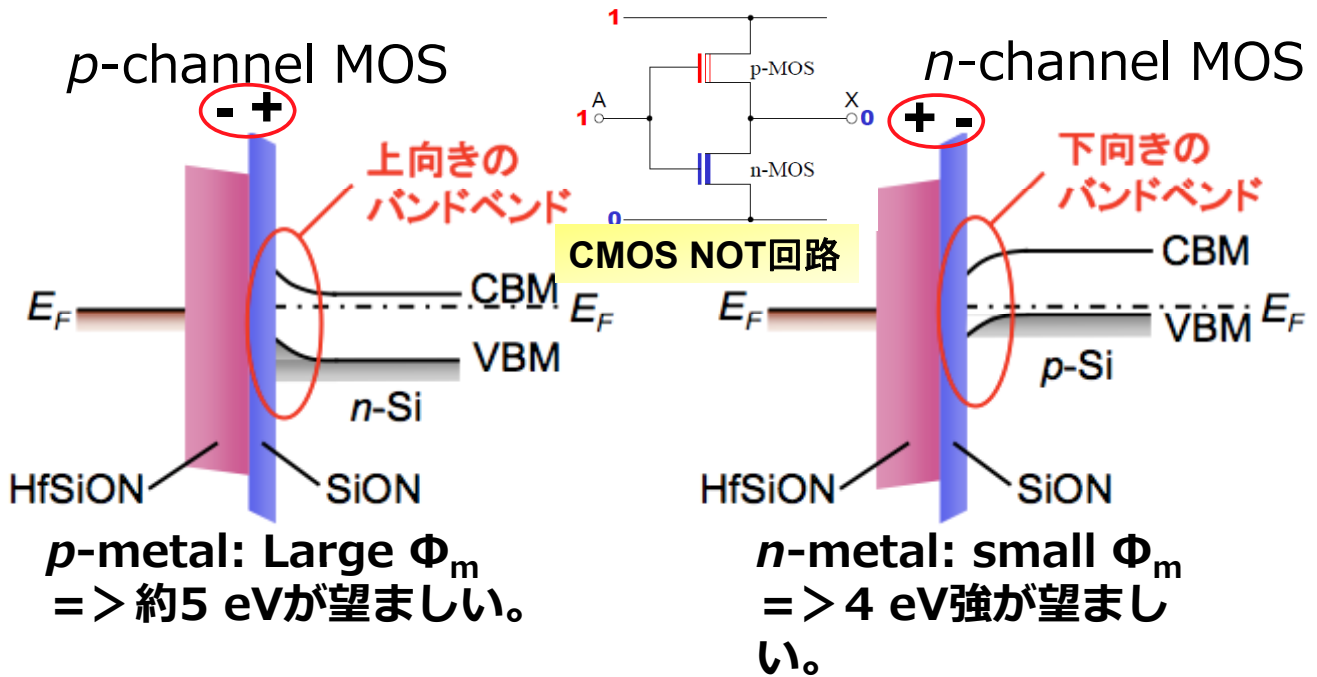
STARC、KEK、JASRIとの共同研究



70 nm空間分解能=>30nm

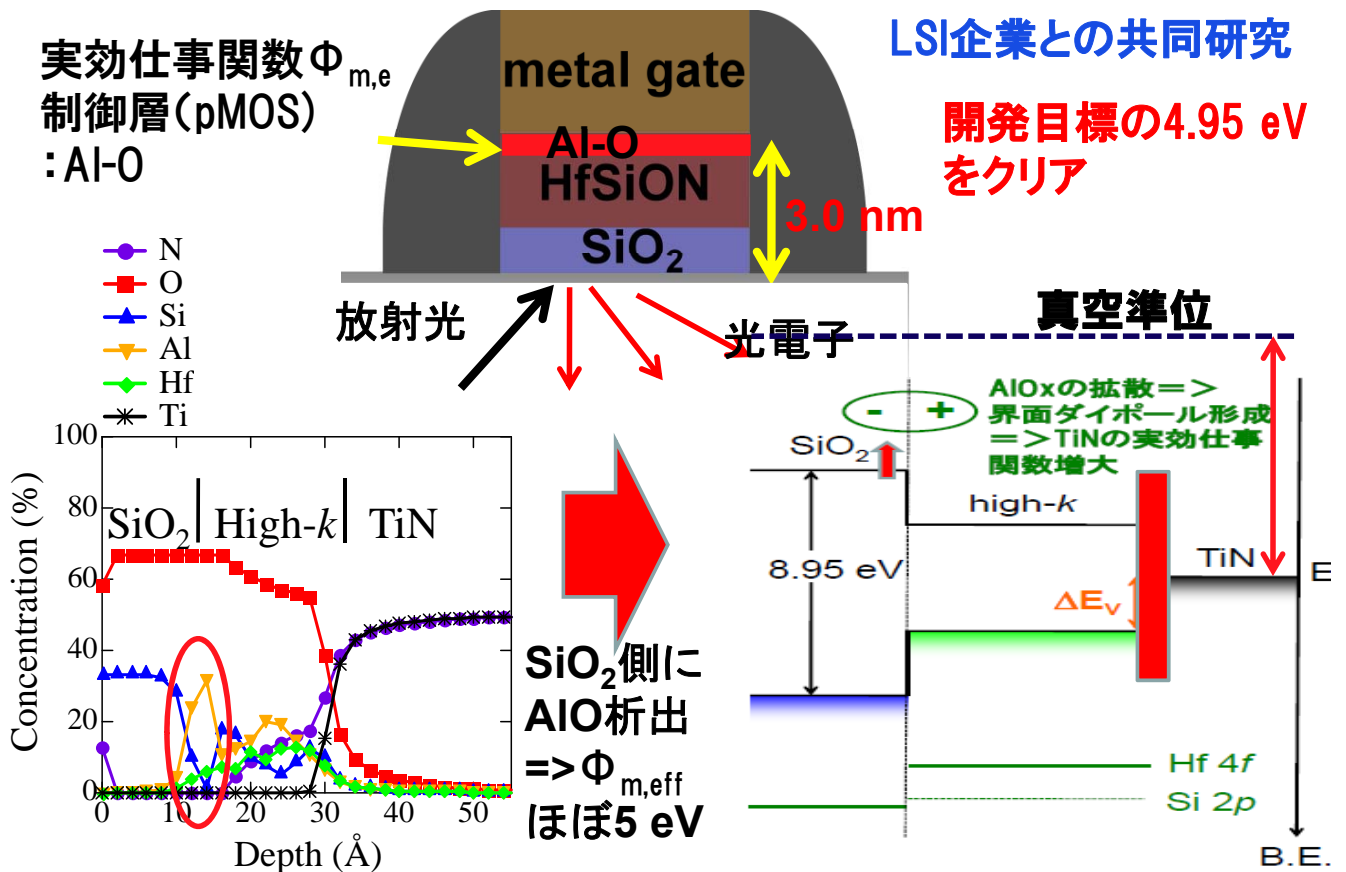
# CMOSの閾値制御: 実効仕事関数 $\Phi_{m,eff}$

## Band diagrams for Metal/High- $k$ gate stacks



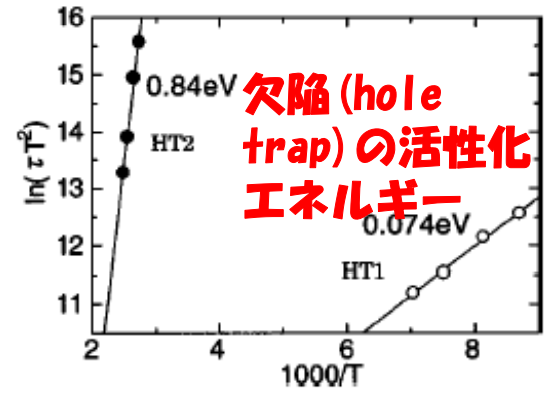
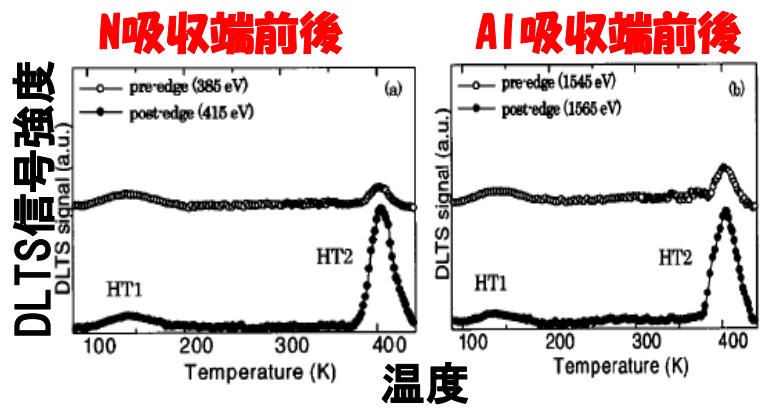
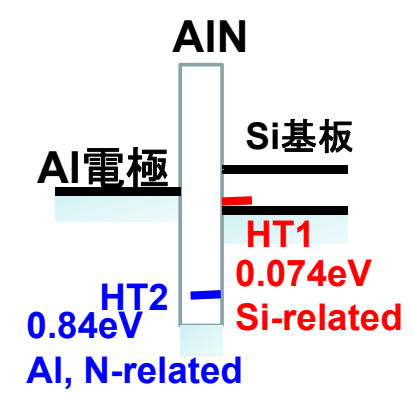
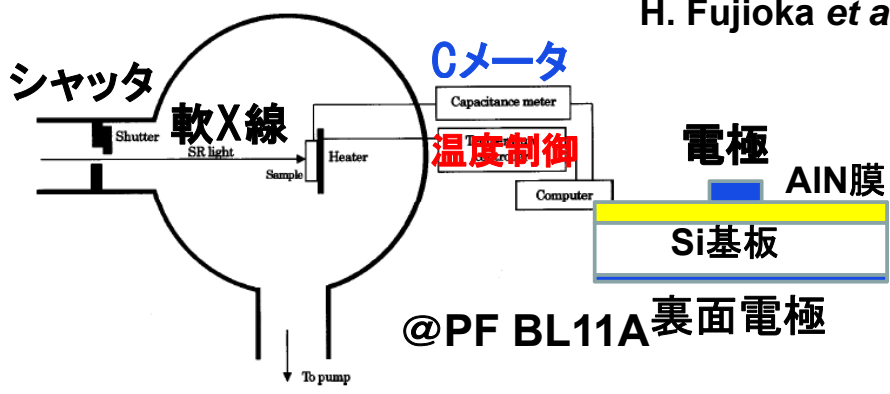
同じ電極(TiN:  $\Phi_m \sim 4.5$  eV)が使えればベスト  
=> 界面ダイポールの導入で実効仕事関数 $\Phi_{m,eff}$ 制御

## 裏面エッチングpMOS試料の深さ方向分布

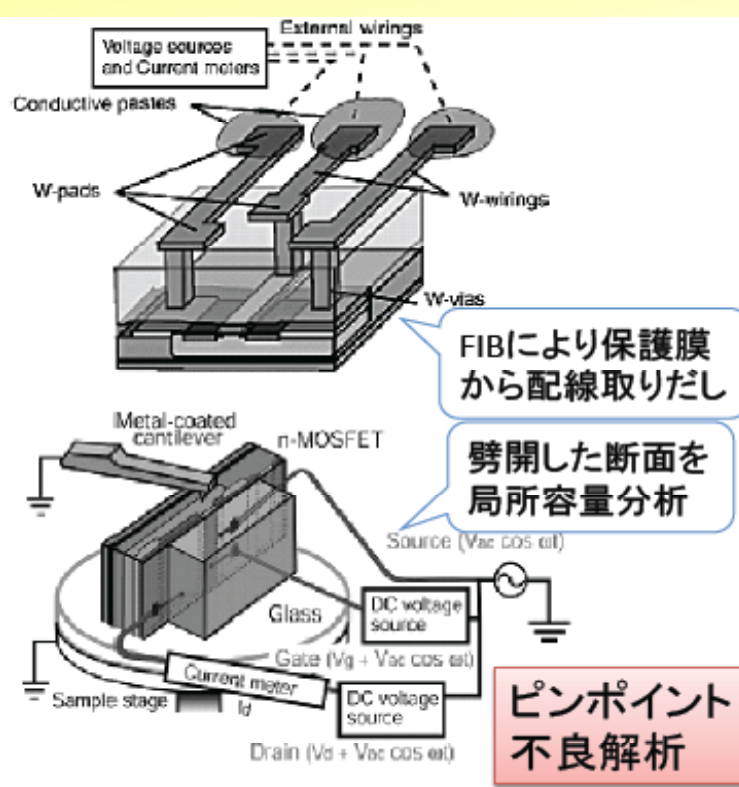


# デバイス中の欠陥が見たい！ 放射光DLTS=>動作中欠陥解析 *Operando* 分光

H. Fujioka et al., Appl. Phys. Lett. 2004



## FET動作時のキャパシタンス変化:SCM像



臼田他、表面科学、28, 84 (2007).

# マイクロラマン分光による AlGaIn/GaN HFET高電圧動作中温度分布解析

立命館大 名西教授からのご提供

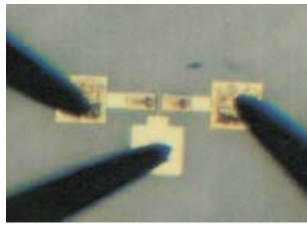
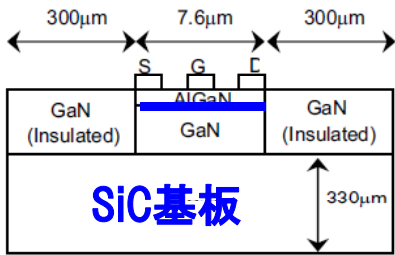
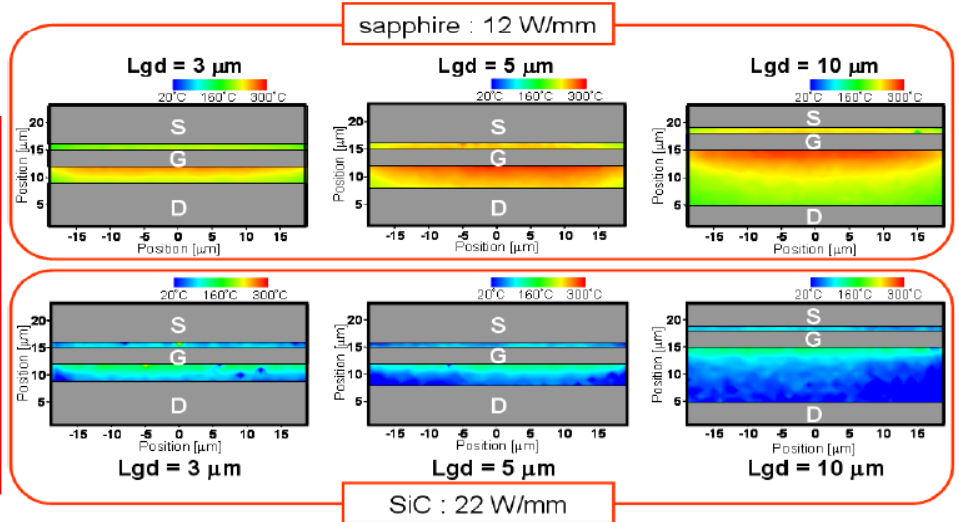


Fig. 1 Simulated structure of AlGaIn/GaN HFET operated at  $V_g = -3$  V,  $V_{ds} = 80$  V.

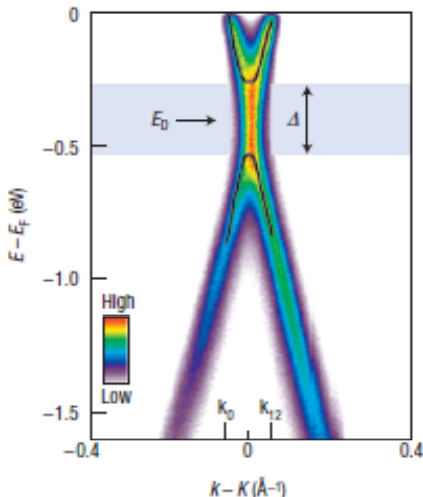
## 二次元電子ガス

大出力トランジスタ  
(200W達成)  
=>800W電子レン  
ジ並み  
=>欠陥、熱伝導が  
大きな課題  
=>W-CDMA基地局



## Geim & Novoselov

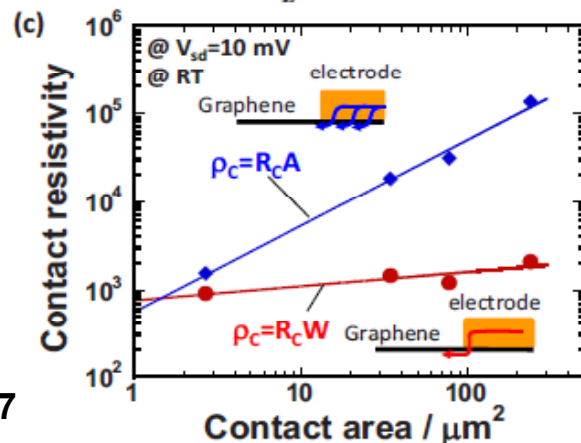
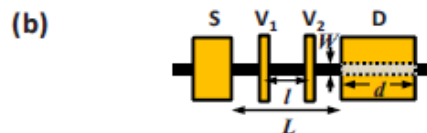
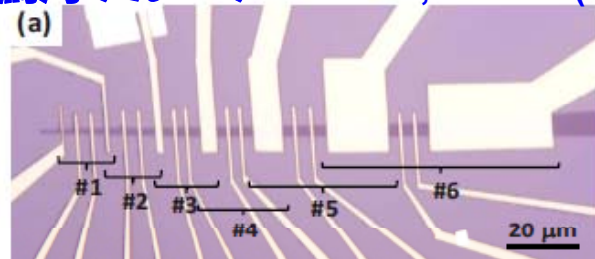
角度分解光電子分光でバンドギャップのあるgrapheneを電子状態解析



S.Y. Xhou et al., Nature Materials 2007

## Grapheneの電子状態観測

東大院工鳥海グループ APL 97, 143514 (2010)

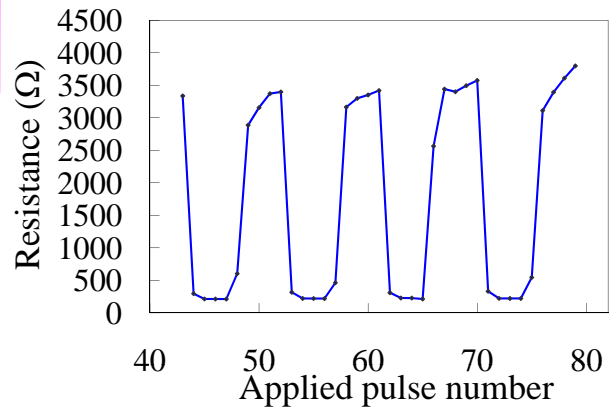


## ②抵抗変化不揮発メモリ

### パルス電界誘起抵抗変化素子

#### 1) Sandwich-type ReRAM

Ag/Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>  
S.Q.Liu *et al.* APL 76, 2749 (2000).



Pt electrodes, CuO film, SiO<sub>2</sub>/Si

#### 2) Planar-type ReRAM

東大新領域高木英典先生と共同研究  
K. Fujiwara *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. (2008).

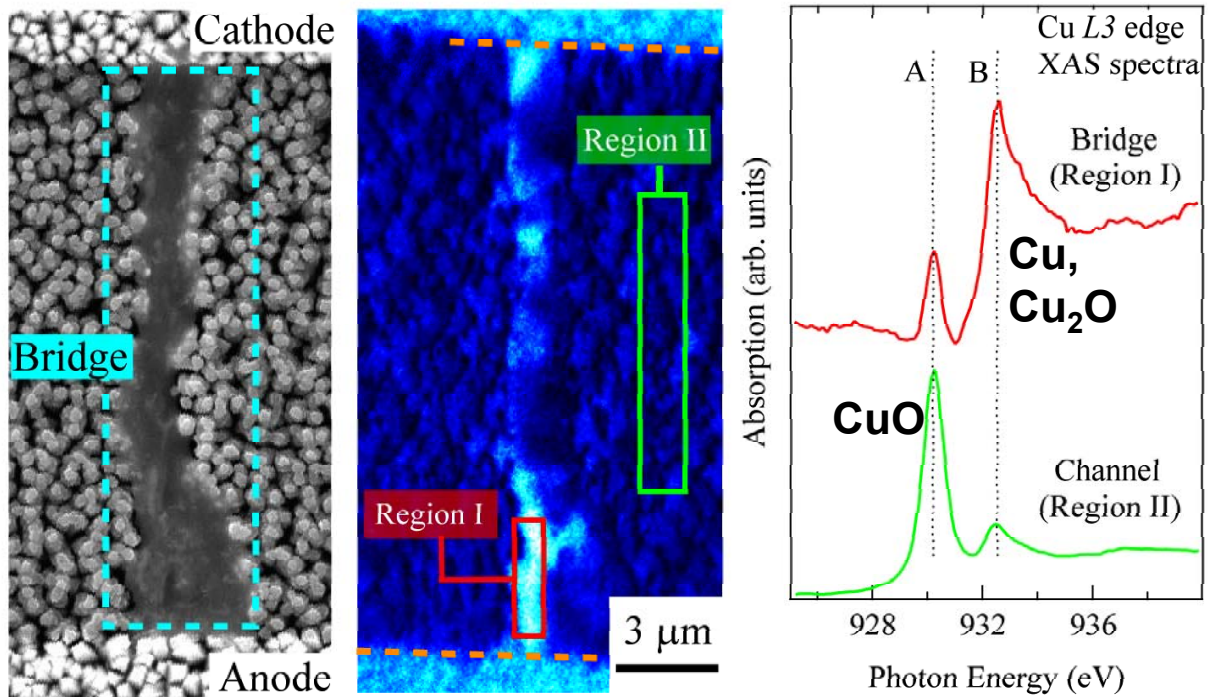
SEM image

Channel  
Bridge (low-resistance region)

16/33

## Pt/CuO/Pt ReRAM構造の光電子顕微鏡解析(分解能80nm)

### 投影型光電子顕微鏡(電子レンズ)で微小領域の化学結合を解明



SEM像 Cu状態の光電子顕微鏡像

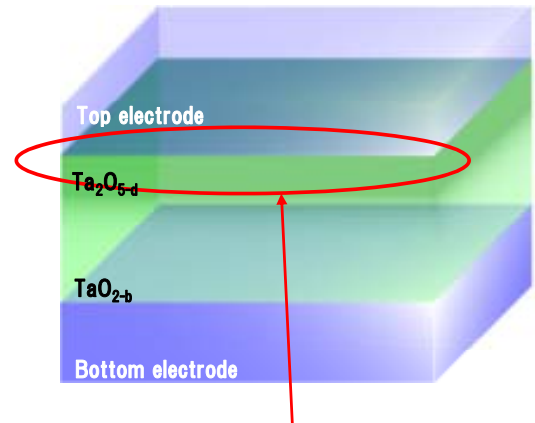
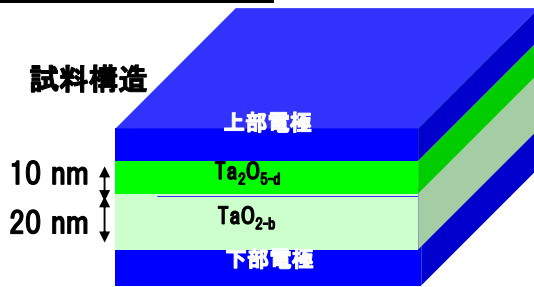
R. Yasuhara *et al.*, Appl. Phys. Lett. 2009

パルス電界で酸化・還元=>抵抗変化

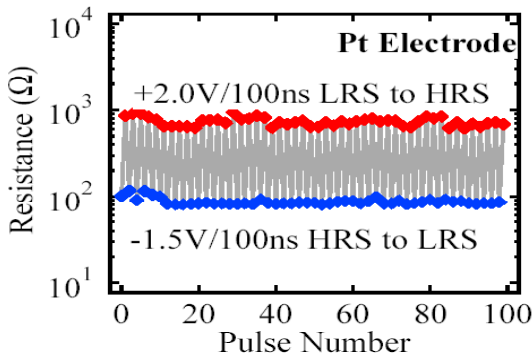


# 積層型ReRAMの界面解析：光電子分光

## Ta酸化物ReRAM



### 電圧パルスによる抵抗スイッチング特性



Z. Wei *et al.*, *IEDM Tech. Dig.* 293-296 (2008).

**“界面”が重要な役割を果たしている。**

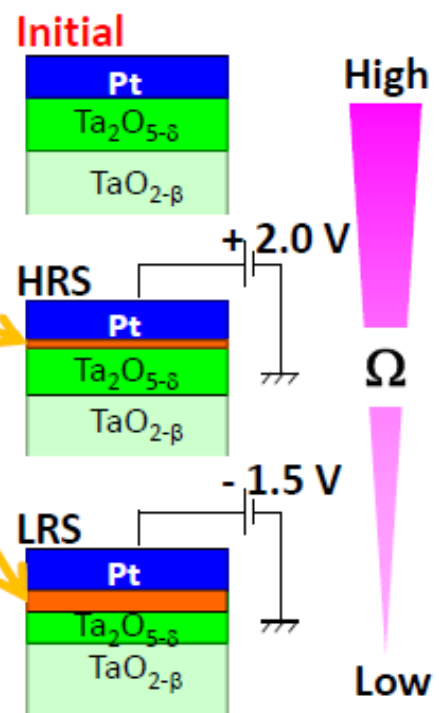
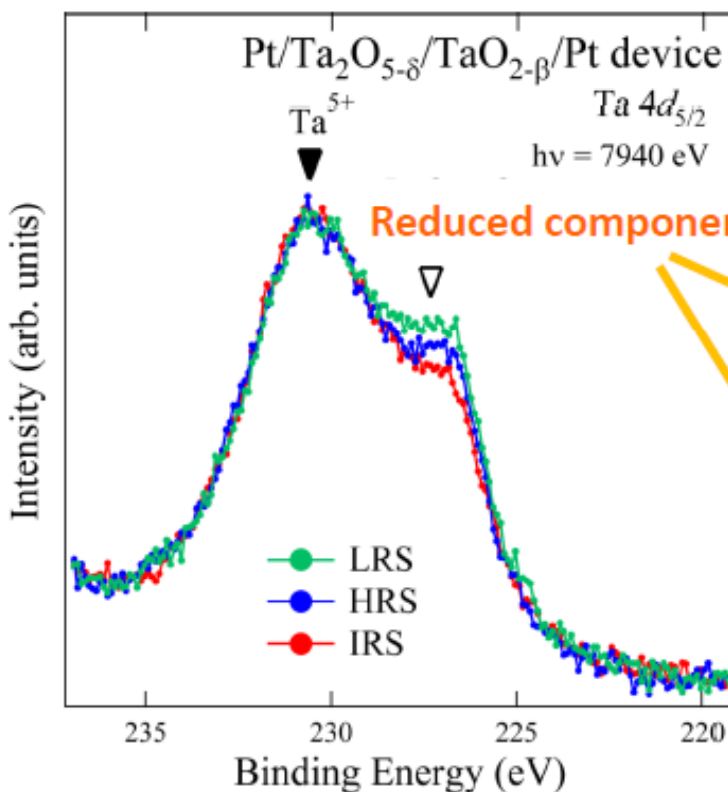
素子の抵抗変化に界面の酸化還元反応が関わっていると考えられる。

→ どのように？

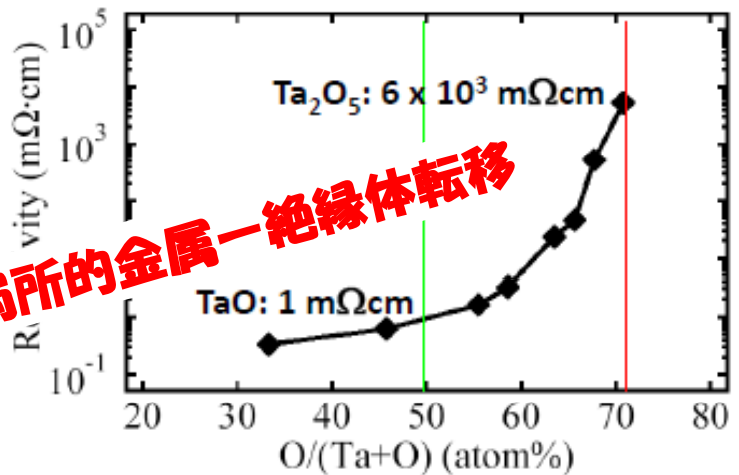
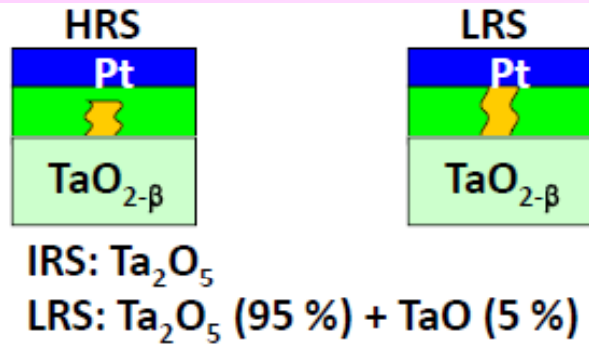
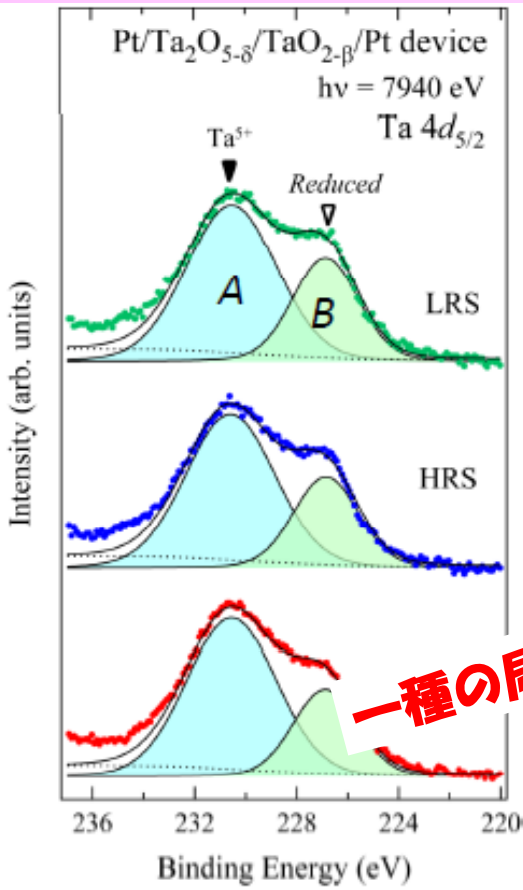
動作時における界面電子状態変化

→ 光電子分光で解析

## 抵抗変化と酸素イオンの移動



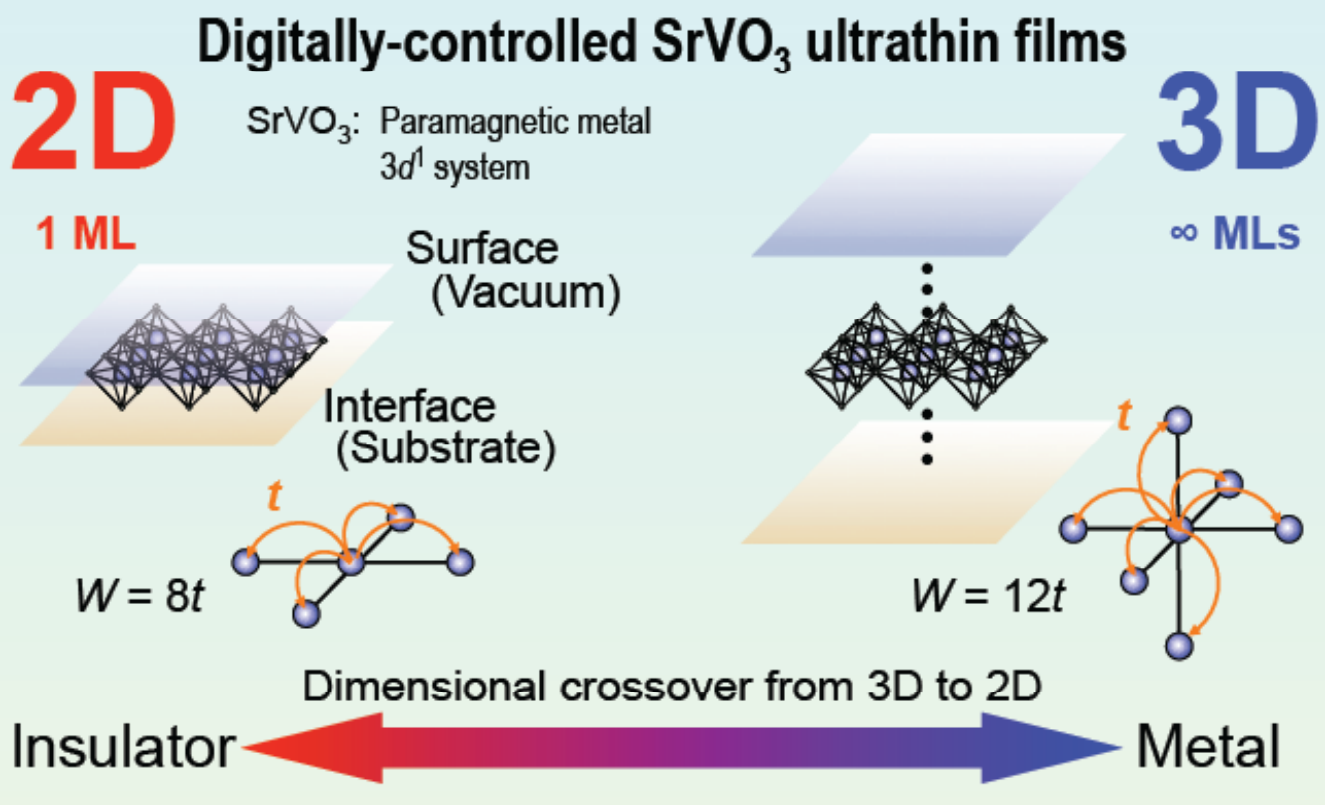
# 局所的に酸素拡散=>フィラメント形成・断線



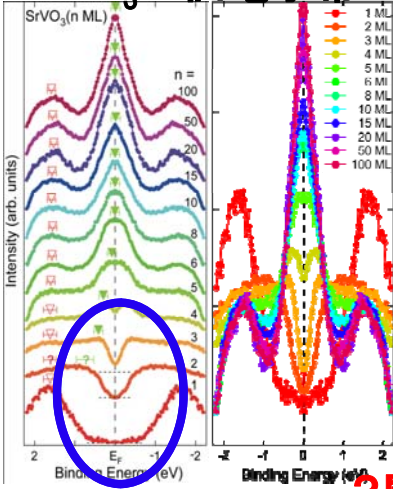
Z. Wei et al., *IEDM Tech. Dig.* 293-296 (2008).

# SrVO<sub>3</sub>超薄膜における次元性制御金属-絶縁体転移の解明

21/33



### SrVO<sub>3</sub>の価電子帯

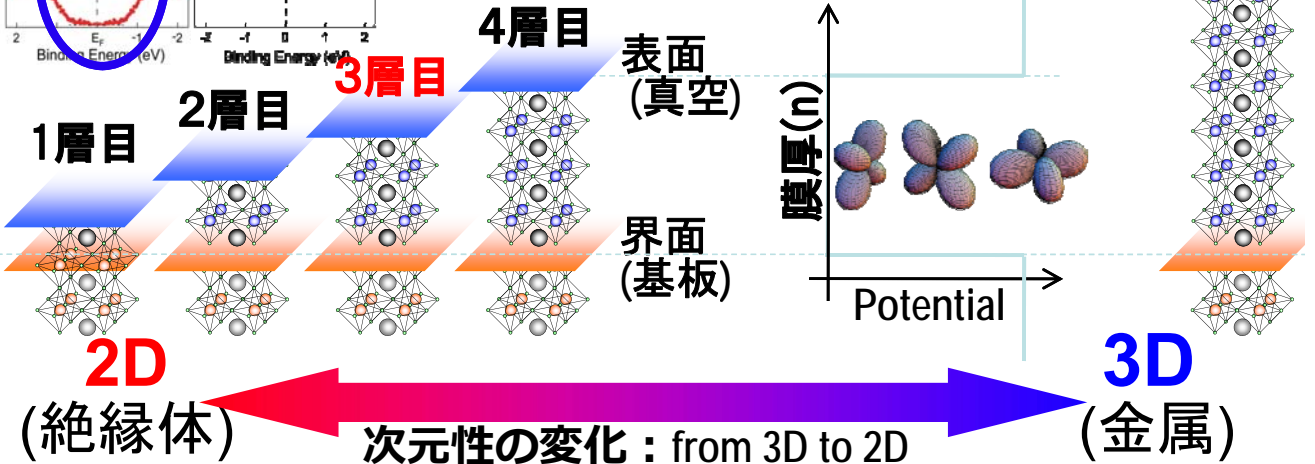


## SrVO<sub>3</sub>超薄膜：3次元から2次元へ 金属-絶縁体遷移の起源解明

デジタル的に制御して成長させたSrVO<sub>3</sub>超薄膜

その場放射光光電子分光で初めて発見

「金属-絶縁体遷移は2-3分子層のSrVO<sub>3</sub>超薄膜で起こる」=>伝導性をコントロールした精密物質設計が可能



次元性の変化：from 3D to 2D

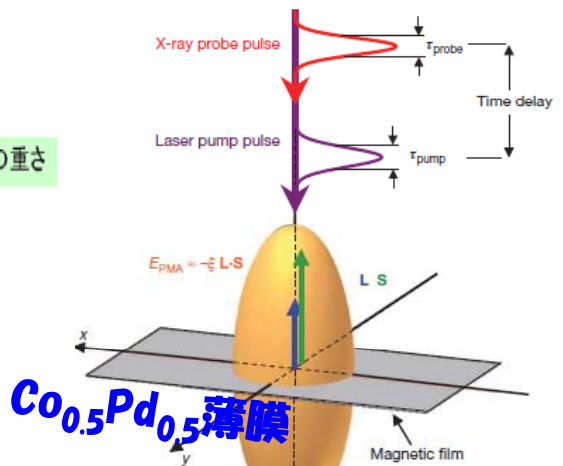
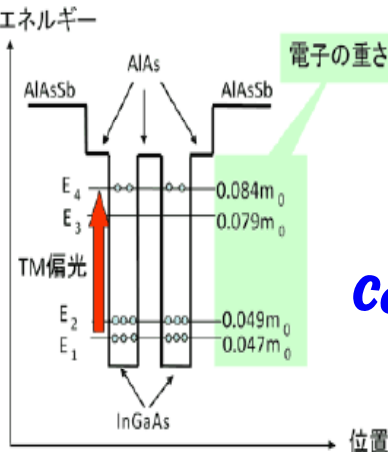
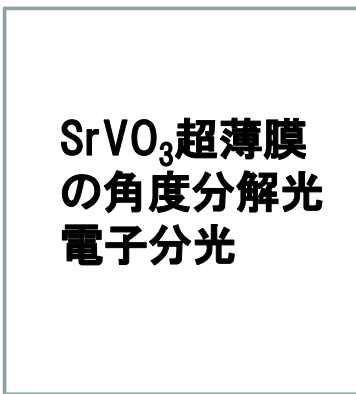
K. Yoshimatsu *et al.*, Phys. Rev. Lett. 104, 147601 (2010).

## 量子井戸構造の強相関超薄膜 光誘起相転移=>超高速光スイッチ？

100 psから100 fsの時間分解能で  
SrVO<sub>3</sub>極薄膜の角度分解光電子分光

XMCDによるスピン・軌道角運動量の超高速ダイナミクス

1. 3GHzのERLだから出来る研究  
＜超高速角度分解光電子分光＞



$$\tau_{th}(L_z) = 220 \text{ fs}$$

$$\tau_{th}(S_z) = 280 \text{ fs}$$

K. Yoshimatsu *et al.*,  
Science 7月15日掲載

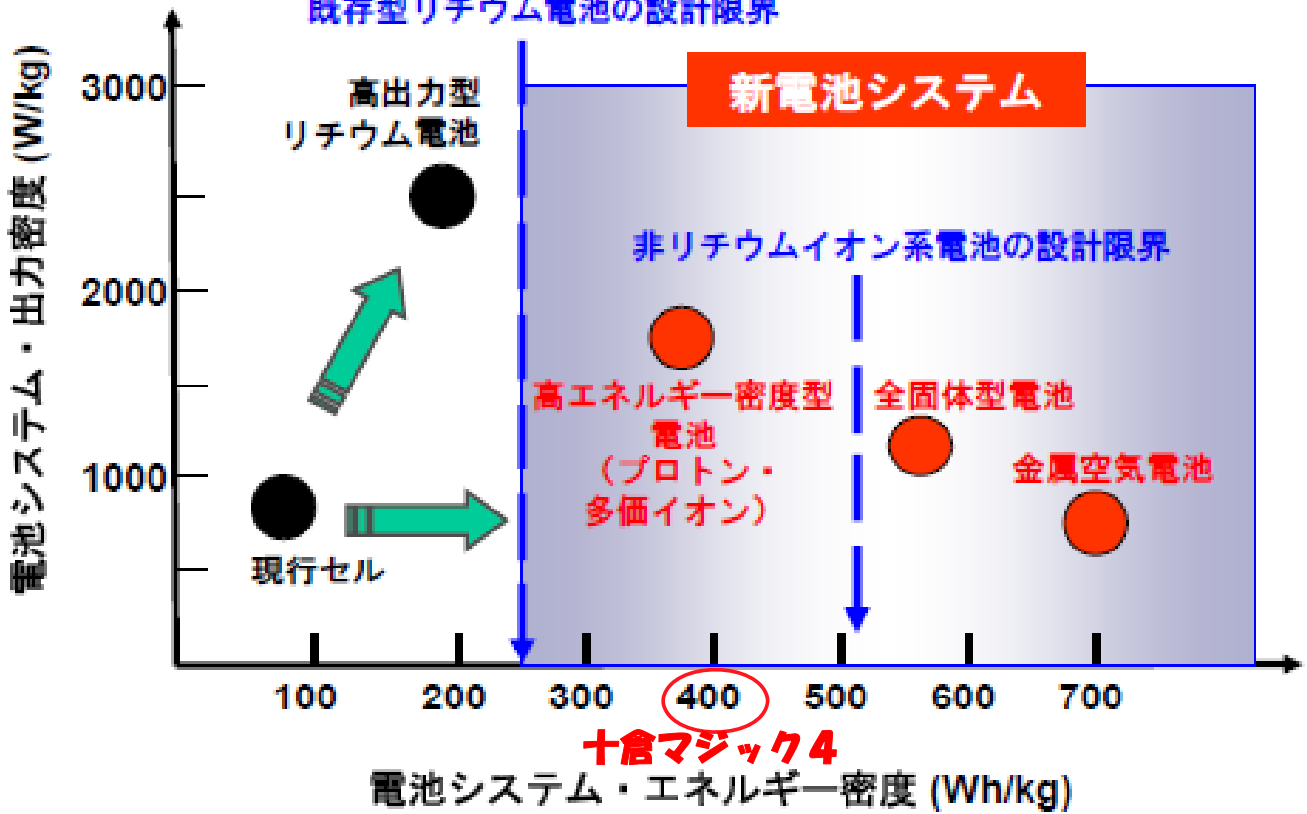
産総研プレスリリース  
「超高速光半導体スイッチ」2007年8月31日発表

C. Boeglin *et al.*, Nature  
467, 458 (2010).

# ③蓄電デバイス:Liイオン電池

最先端FIRST水野プロジェクトの分担:放射光解析

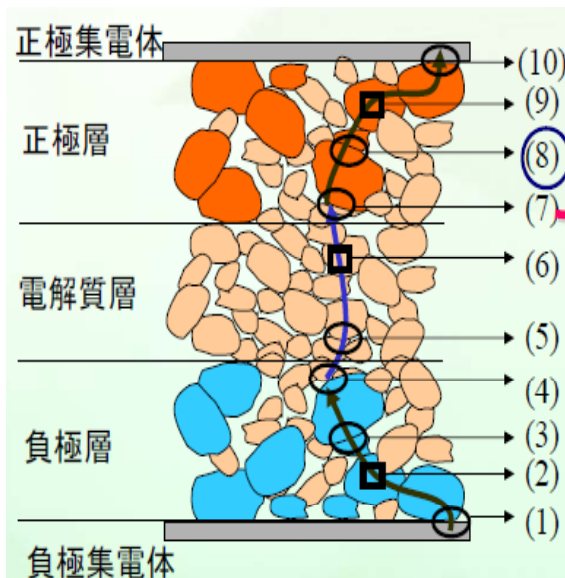
既存型リチウム電池の設計限界



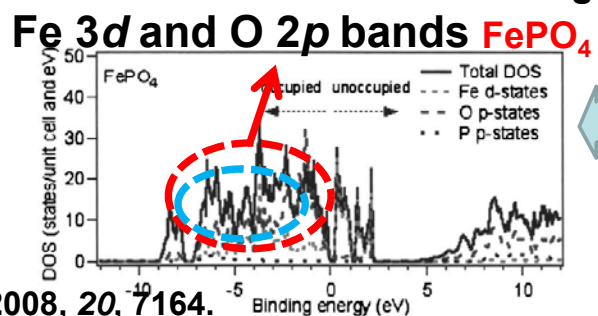
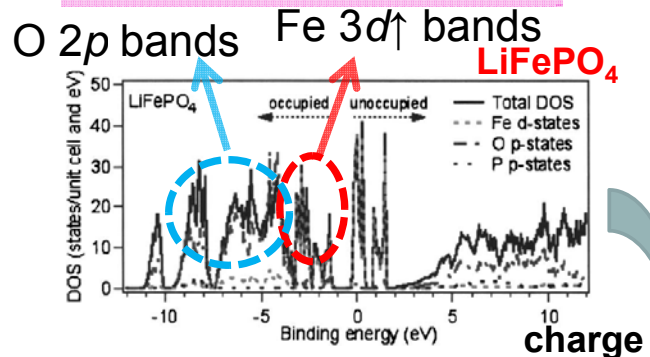
## 共鳴光電子分光:Liイオン電池正極(Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>)

Lithium-ion battery { 高電圧  
高エネルギー密度 } → { 従来は小型デバイス用  
将来は大型蓄電池  
“Plug-in-hybrid vehicle” }

LiCoO<sub>2</sub>:高価、高温で不安定  
充電状態では準安定状態

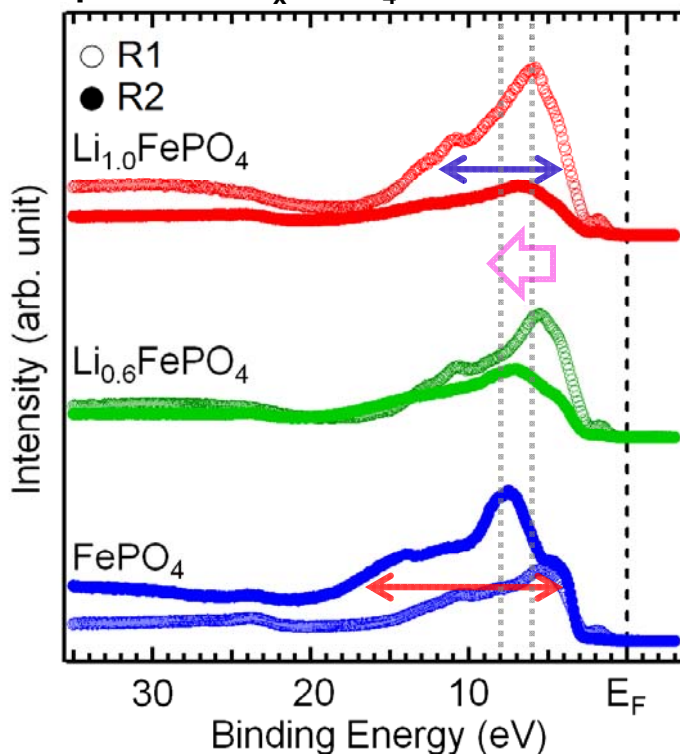


LiFePO<sub>4</sub> (cathode material)

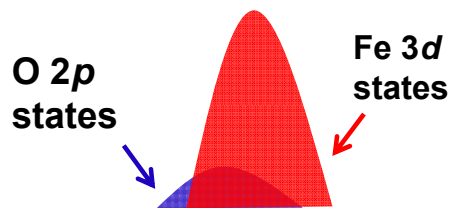


R. Dedryvère et al., Chem. Mater. 2008, 20, 7164.

Fe 2p - 3d Resonant PES spectra of  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$



Fe 2p - 3d Resonance



共鳴光電子スペクトルの比較  
 $\text{Li}_{1.0}\text{FePO}_4$  (R1) と  $\text{FePO}_4$  (R2)

1. 主ピークのシフト

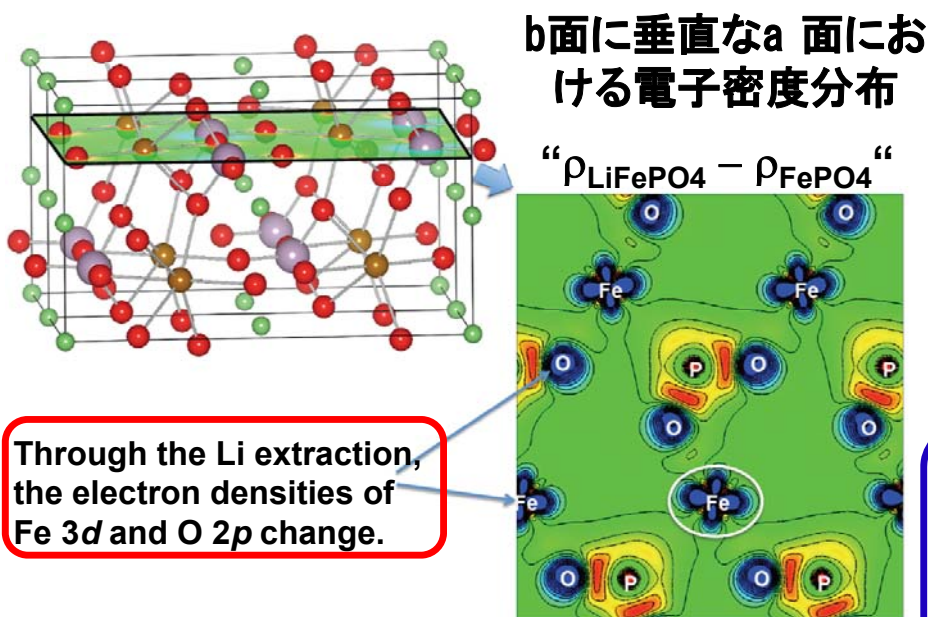
$\text{Li}_{1.0}\text{FePO}_4$  (5.9 eV)  
↓  
 $\text{FePO}_4$  (7.5 eV)

2. Fe 3d バンド幅の拡大

$\text{Li}_{1.0}\text{FePO}_4$  ↔  
↓  
 $\text{FePO}_4$  ↔

## DFT calculations

$\text{LiFePO}_4$    ●:Fe   ●:O   ●:Li   ●:P



Through the Li extraction, the electron densities of Fe 3d and O 2p change.

Experimental results

Resonant PES

Fe 3d partial DOS が大幅変化

Anti-Resonant PES

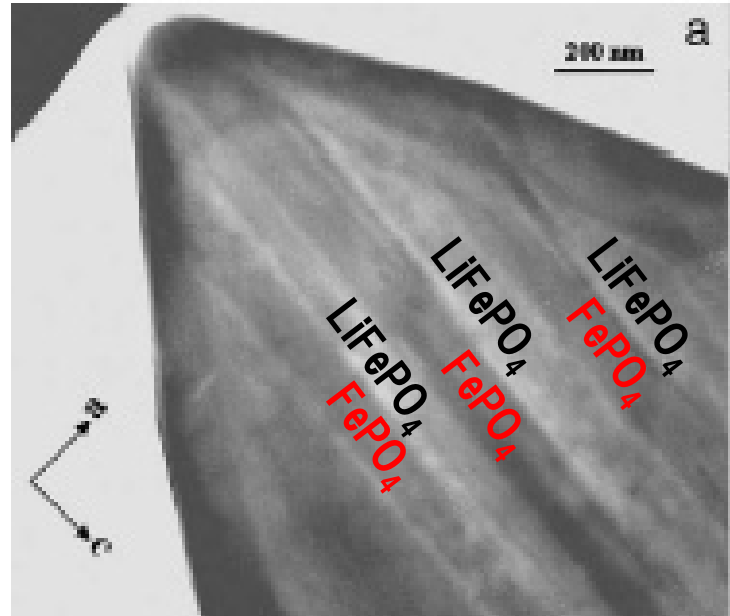
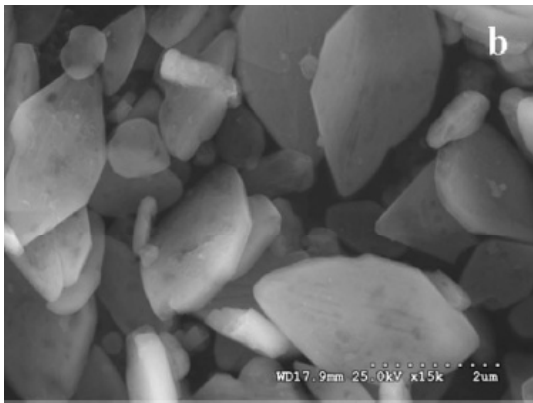
O 2p partial DOS も変化

充放電ではFe 3d, O 2pともに変化してLiイオンを出し入れしている。

The DFT calculation results strongly support the experimental results.

# 透過電子顕微鏡による LiFePO<sub>4</sub> ⇌ FePO<sub>4</sub> 相転移

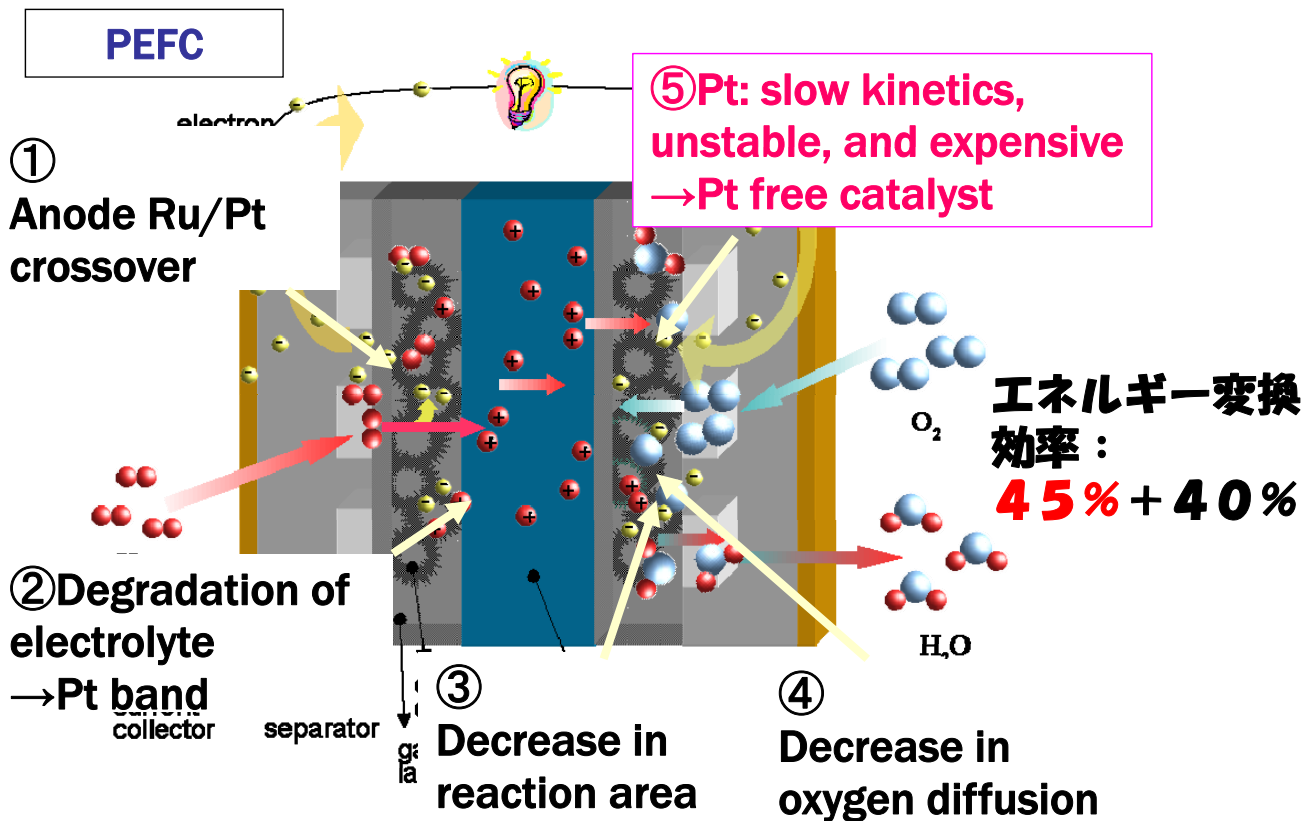
Li<sub>0.5</sub>FePO<sub>4</sub> 試料 (Fe<sup>2.5+</sup>) における相分離構造 (Li 脱挿入)



Guoying Chen *et al.*,

*Electrochemical and Solid-State Letters*, 9 (6) A295-A298 (2006)

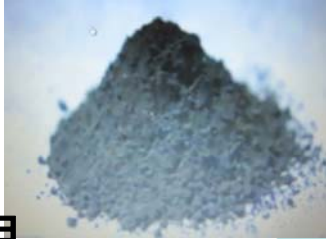
## ④ 燃料電池 (固体高分子型)



# 「脱プラチナ」炭素触媒の反応活性点

## Carbon Alloy Catalysts (CACs)

少量の B, N, O, Fe, Co を含む炭素材料

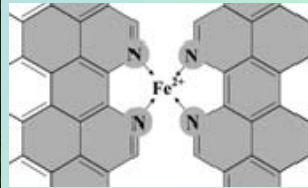


- 低価格 (Pt 5000/g以上)
- 長寿命
- × Ptより低活性

東京MXTV2011年11月20日

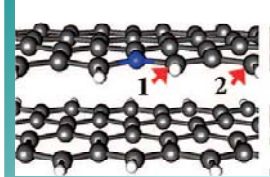


### 金属サイト Metal-N<sub>4</sub> sites



M. Lefèvre *et al.*,  
Science 324, 71  
(2009).

### 炭素サイト Zig-zag edge

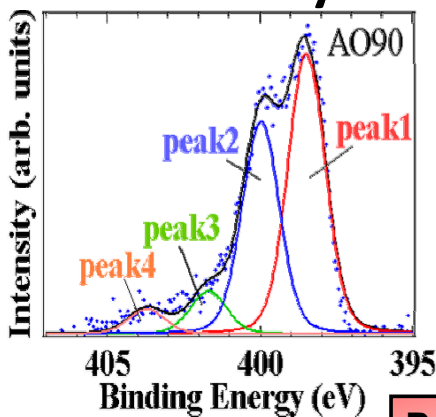


T. Ikeda *et al.*, J.  
Phys. Chem. C  
112, 14706  
(2008).

## Nドーピング zigzagエッジの重要性

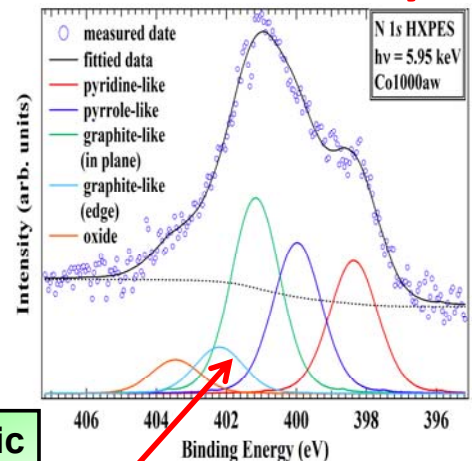
31/33

### Poor catalyst



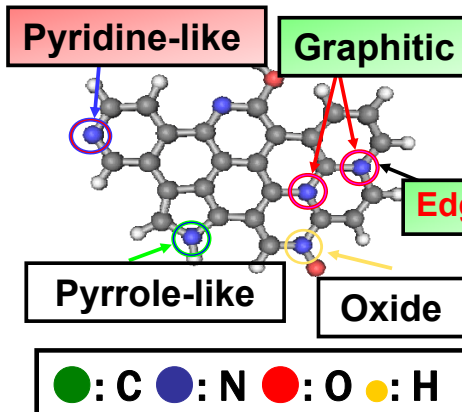
N 1s 光電子  
スペクトル

### Most active catalyst



触媒作製条件に  
フィードバック

白金触媒の8割  
性能、長寿命化  
を達成



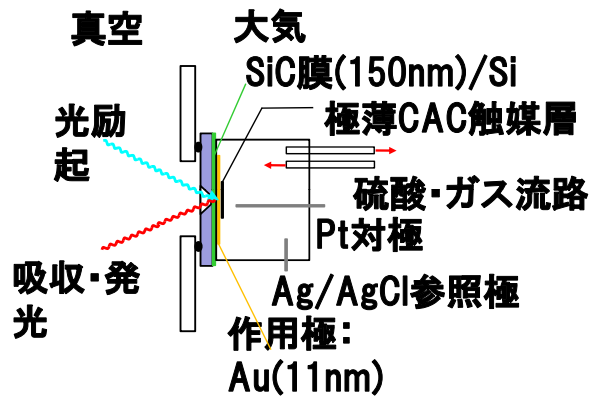
光電子ピーク位  
置の理論計算

J. Casanovas *et al.*, J. Am. Chem.  
Soc., 118, 8075  
(1996).

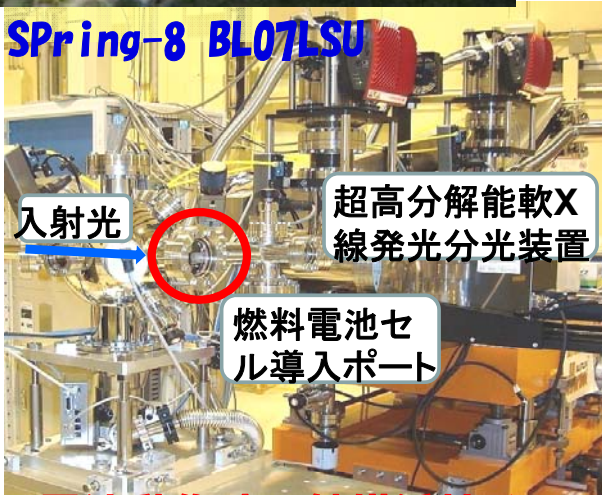


# 燃料電池 *Operando* 発光分光

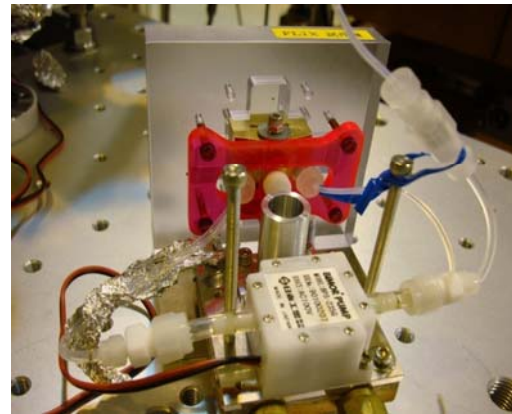
## ハーフセルによる分析



Spring-8 BL07LSU



電池動作時の触媒活性発現  
メカニズムの解明



まとめ: 21世紀のグリーンナノデバイス<sup>33/33</sup>  
再生可能エネルギーの利用と「プラチナ社会」実現へ

小宮山宏先生 「プラチナ社会ネットワーク」

創造型需要

「課題解決先進国」日本



高輝度放射光