

高分解能電子分光法を用いたグリーン ナノデバイス構造の動作環境operando解析

Operando analysis of green nano-device structures by high-resolution electron spectroscopy

東京大学大学院工学系研究科、東大放射光機構、
JST-CREST
尾嶋正治

1)課題番号:08S2-003

2)実験組織:尾嶋、組頭、大久保、堀場、豊田、兼原、和達(東大工)、長谷川修、長谷川哲、近松、福村(東大理)、Hwang、疋田、石上(東大新領域)、リップマー、松田、吉信(物性研)、雨宮、小野、久保田(KEK)、松本(東工大)、鯉沼(NIMS)、高橋、佐藤、川崎、一杉(東北大)、

3)課題有効期間:2011年10月~2014年9月

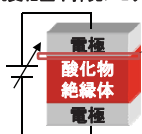
4)実験を実施したステーション名および今までに実施したビームタイム:BL2C、約10週間

5)研究目的:

1)強相関系酸化物超格子構造や埋もれた界面の電子状態をhigh-throughputで解析することで、次元性を制御した金属-絶縁体転移など新規物性を探索する。さらに、バイアス印加した金属/遷移金属酸化物薄膜/金属界面の電子状態、化学状態(価数変化)を解明する。2)LSI用ゲート電極/high-k膜/Si基板というMOSダイオード構造に電圧印加させながら光電子分光測定を行うことで、非接触で欠陥エネルギー分布を解析する新しい手法を開発する。3)新しいリチウムイオン電池用正極材料を探索するため、Li充放電後の電子状態を共鳴光電子分光によって解明し、電子状態の観点から正極材料新物質の可能性を解明する。さらに、試料にバイアス印加しつつ光電子分光・XAS測定することで動作環境中operando解析法を確立する。

1)金属/遷移金属酸化物薄膜/金属界面の電子状態

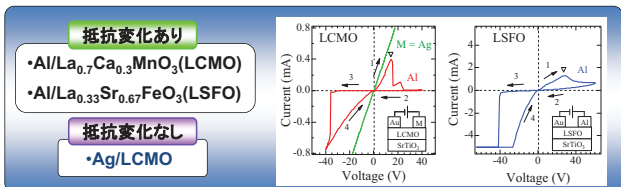
抵抗変化型不揮発メモリ



電極/酸化物界面が抵抗変化現象に重要な役割を果たしている。

酸化還元反応による界面層の形成
R. Yasuhara et al., Appl. Phys. Lett. 97, 132111 (2010).

→ 酸化還元電位差との相関?



抵抗変化あり

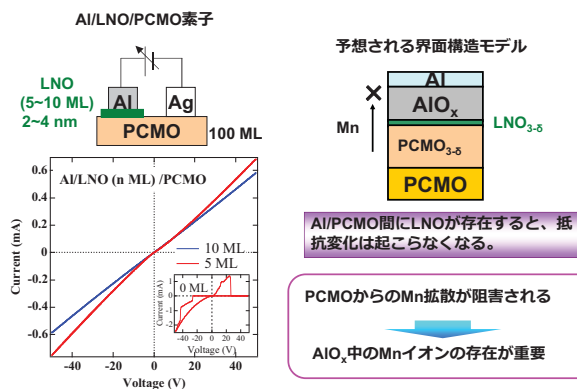
- Al/La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃(LCMO)
- Al/La_{0.33}Sr_{0.67}FeO₃(LSFO)

抵抗変化なし

- Ag/LCMO

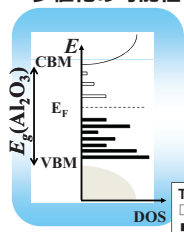
酸化還元電位差に基づく界面反応と抵抗変化現象の相関を検証するため、異なる遷移金属で構成される界面の電子状態について調べた。

ReRAMの電気特性と界面電子状態変化

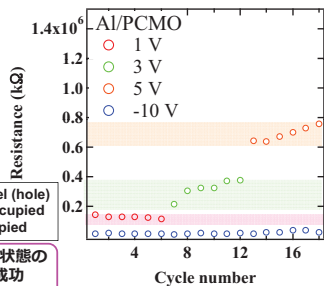


多値化デバイスへの応用

トラップ準位制御による多値化の可能性



パルス応答特性による多値化



正電圧を制御することにより、多値化が可能である。

2)電圧印加光電子分光による欠陥測定

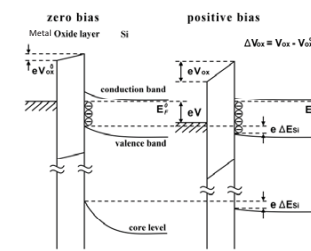
バイアス電圧が微小変化したとき、界面の電荷変化量 ΔQ は下式で与えられる。

$$\Delta Q = eD (\Delta E_{Si}) d\Delta E_{Si}$$

$D(E)$: 界面状態密度
(E : フェルミ準位が基準のバンド変化量)

$$\Delta Q = C_{ox} d\Delta V_{ox}$$

$$D(\Delta E_{Si}) = \frac{C_{ox} d\Delta V_{ox}}{e d\Delta E_{Si}}$$



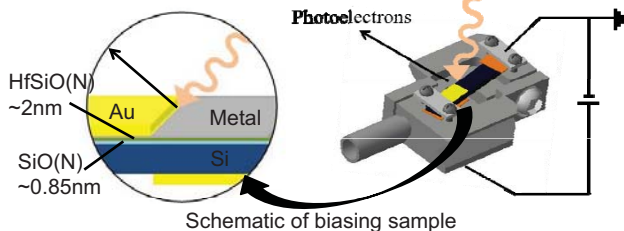
H. Kobayashi et al., Jpn. J. Appl. Phys. 34, 959 (1995).

電圧印加中光電子分光測定試料ホルダー

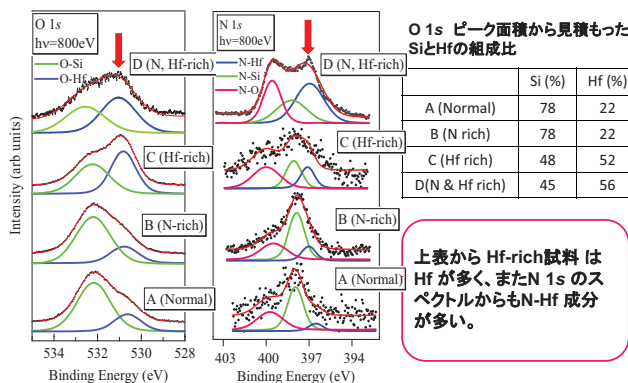
サンプルNo.	Hf濃度(%)	N濃度(%)
A (Normal)	30	0
B (N-rich)	30	20
C (Hf-rich)	75	0
D (N & Hf rich)	75	20

Metal
 > Ag (WF 4.26)
 > Pd (WF 4.90)
 > Ir (WF 5.35)

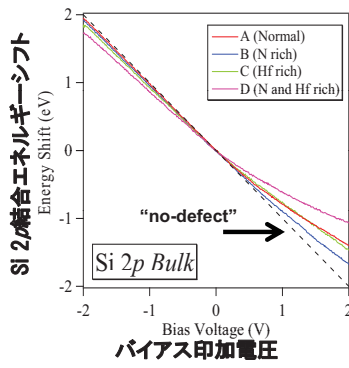
SR



HfSiON試料のO 1s, N 1s光電子スペクトル

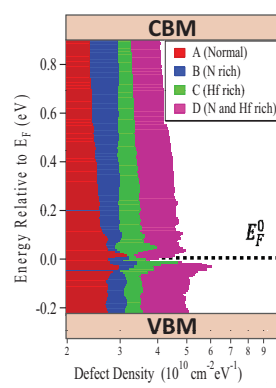


Si 2p光電子ピークの印加電圧比例性のずれ



- すべてのサンプルにおいてSi 2p 光電子ピークシフトがゲートバイアスの関数として観測された。
- 正バイアス側におけるSi 2p 光電子ピークのシフトは理想的な“no-defect”の状態から乖離しており、欠陥の存在を予想できる。(特にN and Hf-rich)

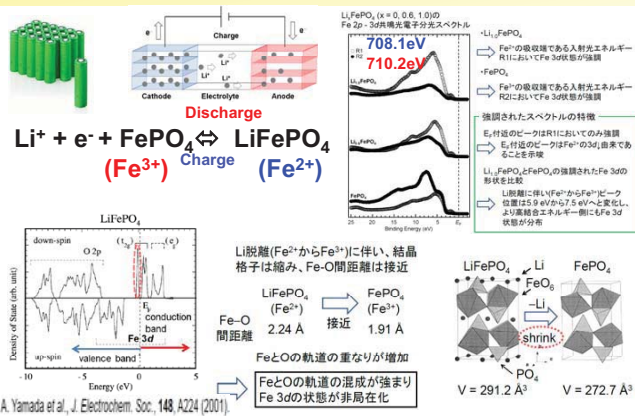
HfSiONゲート絶縁膜中欠陥のエネルギー分布



$$D(\Delta E_{Si}) = \frac{C_{ox}}{e} \left(\frac{\Delta V}{d\Delta E_{Si}} - 1 \right)$$

- N-rich または Hf-rich (B, C) サンプルはNormalサンプルにくらべ欠陥が多い。
- N and Hf-rich(D)サンプルが最も欠陥が多い。欠陥の起源はNとHfの結合に関係していると考えられる。

3)リチウムイオン電池の共鳴光電子分光・XAS



A. Yamada et al., J. Electrochem. Soc., 148, A224 (2001).

Liイオン電池高機能化へのアプローチ



実験的に直接電子状態を観測した例はほとんどない。

(1) リン酸系正極材料 Li_xMPO_4 (M = Fe, Mn) の電子状態 Fe: 3.4 V < Mn: 4.1 V (vs. Li⁺/Li)

$\text{Li}_x\text{FePO}_4 \xrightarrow{\text{Mn置換}} \text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$

充電反応に伴うFe, Mnの電子状態の変化

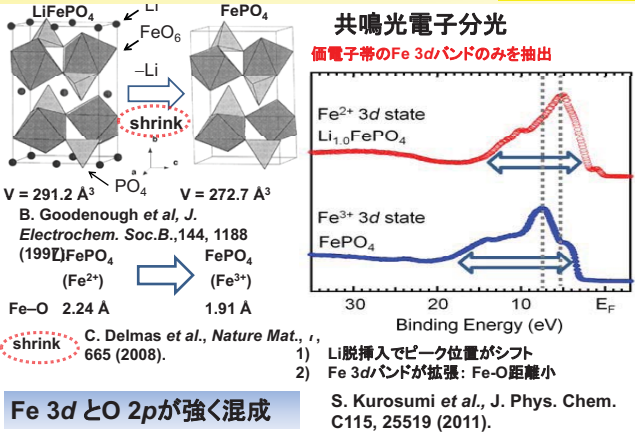
(2) Fe 3d の電子状態に及ぼすポリアニオンの変化とMn置換の効果

遷移金属種 ポリアニオン種	M = Fe	M = Fe + Mn
リン酸系 PO_4	LiFePO_4 3.4 V	$\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ 3.4 V
ピロリン酸系 P_2O_7	$\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 3.5 V	$\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$ 3.5, 3.9 V

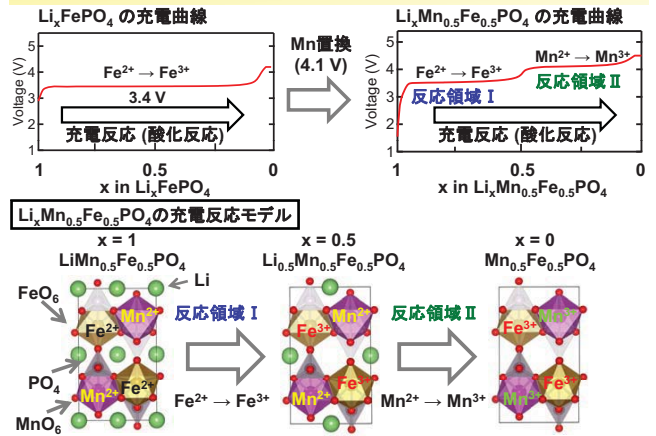
電池電位 (Fe²⁺ → Fe³⁺)

充放電反応関与するFe 3dの電子状態

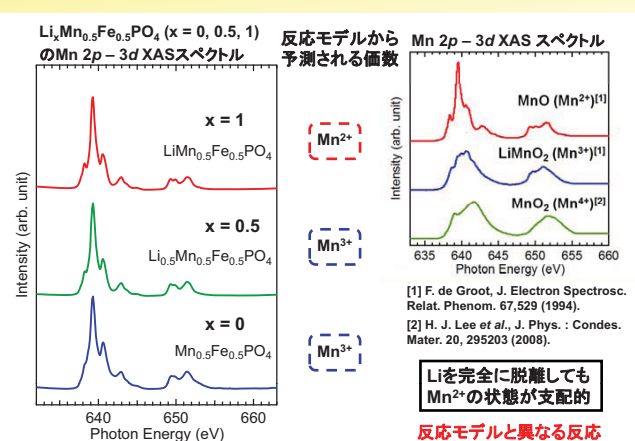
Fe 3d 電子状態の変化 最先端プロジェクト



リン酸系正極材料における充放電メカニズム



リン酸系正極材料におけるMnの電子状態の変化



より安定で強力な電池をめざして!

これまでの戦略

- ① Co ⇒ 安価なFe: しかし低電圧
- ② 酸素イオン ⇒ ポリアニオン: 安定化

Electromotive force of battery

$$E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

anode: Li
cathode: Li_xFePO_4

125 mAh/g 3.9 V (Fe²⁺/Fe³⁺)
Volume change: 0.6% (-0.8Li)

P. Barpanda et al., Nature Materials 21 August 2011

次の戦略

- ① Fe ⇒ Mn: 高電圧
- ② 強力ポリアニオン ⇒ SO₄F

$\text{Li}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SO}_4\text{F}$ (triplite)