

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、東京大学放射光施設研究機構 尾崎正浩

- 1) 問題番号: 1182-008
- 2) 実施機関: 尾崎、榎本、大久保、榎場、豊田、榎原、柳道(東大工)、長谷川賢、渡辺、榎村(東大工)、Hirano、定岡、石上(東大新研)、リッパマー、後田、吉原(物質研)、桐生、小坂、久保(KEK)、橋本(東工大)、藤原(NIMS)、高橋、佐藤、川崎、一杉(東北大)
- 3) 発表日: 2014年10月~2014年10月
- 4) 課題を達成したストーリーをとおびきまで書いたビームタイム: BL28, BL28.8, 約10週間
- 5) 研究目的:
 - ① 独自の異質酸化化物層電子構造や埋められた界の電子状態をin-situ-throughout解析することで、化学状態をリアルタイムに追跡可能なデバイス、また、デバイス印刷した金属/遷移金属酸化物薄膜/金属界面の電子状態、化学状態(酸化/還元)を解析する。
 - ② Si層用p-電層/high-k/高誘電率MEMOSの構造と電圧印加による光電子分光測定を行うことで、非連続でエネルギー一分層を解析する新しい手法を開発する。
 - ③ 3層以上VdMnイオン配置層を対応する材料、Liイオン電池の電子状態を光電子分光法により解析し、電子状態の観点から正極材料候補の可能性を解析する。さらに、実用にバイアス印加した光電子分光-XAS測定し、動作環境中operando解析を確立する。

1) 金属/遷移金属酸化物薄膜/金属界面の電子状態

レアメタルを使わない低抵抗変化型不揮発メモリ エンジン図

Al電極を用いたAl/ABO₃と同様のReRAM動作をすることが期待される。

- ① 電気伝導性が比較的高い
- ② Al電極と酸化還元反応を起こす
- ③ AlO_x中でトラップ単位を形成する遷移金属を含む

レアメタルを含まない
Fe₃O₄ ($\rho = 5.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) に注目

※電気化学的性質(丸善, 1985) p127

Al/Fe₃O₄とAl/PCMOの光電子スペクトル

Al/Fe₃O₄ and Al/PCMO spectra showing Intensity (arb. units) vs Binding Energy (eV). Chemical states are indicated as Al, Al₂O₃, Fe₃O₄, AlO_x, PCMO_{2.5}, and PCMO.

Al/Fe₃O₄とAl/PCMO界面で新しい界面状態の差異が観測された。

ReRAMの電気特性と界面電子状態変化

Al/Fe₃O₄ and Pt/Ta₂O_{5-x}/TaO_{2-x} structures. Current-voltage characteristics are shown for both. Energy band structures are also depicted, highlighting interface states.

M.J. Lee et al., Nature Materials, 10, 623 (2011)

Pu/Ta酸化物と同様に、金属/絶縁体界面におけるフィラメントの生成、破断が抵抗変化の起源であると考えられる。

界面における結晶性維持がポイント

Al/ABO₃系ReRAM界面
PCMO_x → PCMO_{2.5}

Al/Fe₃O₄系ReRAM界面
Fe₃O₄ → Fe₃O₄

Al/ABO₃はAl電極界面においてBrown millerite構造をとるため結晶性を保持
Al/Fe₃O₄とAl/PCMO_{2.5}における抵抗変化特性の形成の差は、遷移金属イオンの価数よりも結晶構造が支配的である。

SrTiO₃ (STO) 基板とLaAlO₃ (LAO) 基板の差異

界面電荷整合 (価数変動)	界面応力 (バンド幅)
STO: LaNiO ₃ film on SrTiO ₃ substrate. Oxygen vacancies in SrTiO ₃ compensate for positive charges in LaNiO ₃ .	引張り応力 (Tensile stress) on LaNiO ₃ film.
LAO: LaNiO ₃ film on LaAlO ₃ substrate. No charge compensation, but strain is present due to lattice mismatch.	圧縮応力 (Compressive stress) on LaAlO ₃ substrate.

価電子帯スペクトル (LNO/STOとLNO/LAOの比較)

LNO (n ML)/STO and LNO (n ML)/LAO. Valence band spectra are shown. The plot shows Intensity (arb. units) vs Binding Energy (eV).

エビタキシャル応力の違いあるいは電荷不整合界面の影響により新たな電子状態が発現している。

価電子帯スペクトル (LNO/LAO/STOとLNO/STO)

LNO (n ML)/LAO/STO and LNO (n ML)/STO. Valence band spectra are shown. The plot shows Intensity (arb. units) vs Binding Energy (eV).

LNO/STOにおけるシフトは電荷不整合界面によるものである。

2) 高圧酸化による高品質GeO₂膜の形成

High-pO₂ and Atmospheric-pO₂ oxidation curves. The plot shows GeO₂ thickness (nm) vs Time (min).

放射光分光によるGeO₂/Ge界面の電子状態解析

高圧酸化・大気圧酸化GeO₂のXASスペクトル

O K-edge XAS spectra. The plot shows Intensity (arb. units) vs Photon Energy (eV). Labels indicate '高圧酸化' and '大気圧酸化'.

GeO₂膜のバンドギャップ解析

Band gap (XAS):
APO: 5.2 eV
HPO: 4.4 eV

高圧酸化によるGeO₂ではバンドギャップの著しい低下が観測された。

GeO₂/Ge界面における6配位の安定性

6配位 (LDA) and 4配位 sites. The plot shows Total energy difference (eV) vs Length of σ -bond (\AA).

6配位構造なし 界面に6配位一層 Band gap (LDA): 3.2 eV
4配位 GeO₂: 3.2 eV
6配位 GeO₂: 2.0 eV
6配位GeO₂のバンドギャップは4配位GeO₂に比べて小さい

3) リチウムイオン電池の共鳴光電子分光-XAS

Li⁺ + e⁻ + FePO₄ ↔ LiFePO₄
(Fe³⁺) charge (Fe²⁺)

LiFePO₄ XAS spectra. The plot shows Intensity (a.u.) vs Binding Energy (eV).

Towards higher voltage LIB with P₂O₇⁴⁻ anion: Fe 2p-3d Resonant Photoemission

From PO₄³⁻ to P₂O₇⁴⁻ anion
Electromotive force of battery: $E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$

Fe 2p-3d photoemission spectra. The plot shows Intensity (a.u.) vs Binding Energy (eV).

Towards sustainable LIB with Na⁺ cation in Na₂Fe₂P₂O₇: Fe 2p-3d Resonant Photoemission

From Li to Na cation
anode: Li to Na
cathode: Li_{1-x}Fe₂P₂O₇ to Na_{2-x}Fe₂P₂O₇

Na₂Fe₂P₂O₇ Fe 2p-3d photoemission spectra. The plot shows Intensity (a.u.) vs Binding Energy (eV).

2012年度論文発表

1. A. Chikamatsu, T. Matsuyama, T. Katayama, Y. Hirose, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Fukumaru and T. Hasegawa, "Electronic and transport properties of Eu-substituted infinite-layer strontium ferrite thin films", J. Crystal Growth in press (2013).
2. E. B. Guedes, M. Abdo, K. Ishigami, A. Fujimori, K. Yoshimatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, F.C. Vicentin, P.T. Fonseca and R.J.O. Mossa, "Core level valence band spectroscopy of SrRuO₃: electron correlation vs. covalence effect", Phys. Rev. B in press (2013).
3. S. Kurotsumi, K. Horiba, N. Nagamura, S. Toyoda, H. Kumigashira, M. Oshima, S. Furutsu, S. Nishimura, A. Yamada, and N. Mizuno, "Resonant Photoemission Spectroscopy of the Cathode Material Li_xMn_{1-x}Fe₂P₂O₇ for Lithium-ion Battery", J. Power Sources 228, 42 (2013).
4. S. Aizaki, T. Yoshida, K. Yoshimatsu, K. Horiba, Y. Hirose, M. Mizohara, H. Kumigashira, M. Oshima, M. Takizawa, P. Mahadevan and A. Fujimori, "Self-energy on the low-to-high-energy electronic structure of correlated metal SrVO₃", Phys. Rev. Lett. 109, 056401 (2012).
5. A. Chikamatsu, T. Matsuyama, Y. Hirose, H. Kumigashira, M. Oshima, and T. Hasegawa, "Investigation of electronic states of infinite-layer SrFeO₃ isolated thin films by x-ray photoemission and absorption spectroscopies", 184, 547 (2012).
6. Y. Koizumi, H. Sakai, T. Fujita, S. Chakaraverty, K. Yoshimatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, M. Bhatnagar, R. Anja, and M. Kawasaki, "Epitaxially Stabilized Eu_{0.6}O₃: A New Itinerant Ferromagnet", Chemistry of Materials 24, 3746-3750 (2012).
7. M. Mizohara, K. Horiba, H. Kumigashira, E. Ikenaga and M. Oshima, "Potential profiling in depth for perovskite oxide heterostructures using photoemission spectroscopy", Phys. Rev. B 85, 165108 (2012).
8. S. Toyoda, H. Kumigashira, M. Oshima, H. Sugaya, and H. Mizota, "Determining factor of effective work function in metal-layer high-k gate stack structure studied by photoemission spectroscopy", Appl. Phys. Lett. 100, 112908 (2012).
9. S. Toyoda, T. Shindoh, H. Kumigashira, M. Oshima, and Y. Kato, "Significant increase in conduction band discontinuity due to solid phase epitaxy of Al₂O₃ gate insulator films on GaN semiconductor", Appl. Phys. Lett. 101, 231607 (2012).