

3D ナノ ESCA による局所電子状態解析：オペランドナノ解析をめざして

Local electronic structure analysis of nano-devices: towards *operando* nano-analysis

尾嶋正治 (東京大学放射光連携研究機構)

Masaharu OSHIMA (SRRO, The University of Tokyo)

BL07LSU において、空間分解能 70nm でピンポイント角度分解光電子分光測定が可能になる 3D ナノ ESCA を立ち上げた [1]。これまでに、LSI 用 high-k ゲート絶縁膜 [2]、抵抗変化型 ReRAM [3]、グラフェン FET [4, 5]、充放電後の Li イオン電池正極活物質中 Li イオン分布 [6] の解析を行ってきたが、今年度は新しく半導体パラメータアナライザ (SPA) を導入し、FET 特性評価中のチャンネル領域電子状態をオペランドナノ解析することを試みた。

1. グラフェン FET のオペランドナノ解析 (東北大吹留グループとの共同研究)

グラフェン FET のオペランド局所電子状態解析を行うため、5 端子に独立で電圧印加できる試料ホルダーを用いてバックゲートにバイアス印加中の光電子分光測定を行った。C1s のシフトを観測したところ、負バイアス領域では C1s ピークがゲート電圧とともに直線的なシフトを示すことが分かった [7]。得られた成果に基づいて提案した NEDO プロジェクト「ウェーハ状大面積グラフェンを活用したテラヘルツ帯デバイスの実用化」(分担者、2014 年度から 3 年間) が採択され、2014 年度後半からは SPA を用いた GFET 電子状態のオペランド解析を行っている [8]。

2. 有機 FET のオペランドナノ解析 (東大新領域竹谷研究室との共同研究)

半導体パラメータアナライザを用いた有機 FET (チャンネル層は C10-DNBDT 3 分子層) のオペランド局所電子状態解析を行った。バックゲートへの負バイアス印加によるチャンネル領域 C1s 光電子ピークのシフトを解析したところ、有機 FET 中 C 1s ピークの結合エネルギーは FET ドレイン電流とよく相関していることが分かった [9]。さらに、ドレインバイアスにおけるチャンネル領域の電位分布を C 1s ピークから求めたところ GCA 近似でよく説明されることを見出した。

3. 光触媒のナノ電子状態解析 (東大工堂免研究室との共同研究)

p 型 (水素発生) と n 型 (酸素発生) を分けた新型水分解触媒 LTC ($\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$) ナノ粒子の局所電子状態解析を行った。Ti サイトへの Sc 添加効果、粒子サイズ (1000nm-350nm) 効果を解明するとともに、さらに 20mW 緑色照射 ON/OFF によるオペランドナノ光電子分光を試み、バンドギャップ中のフェルミ準位を決定することができた。(J-Y. Liu *et al.*, *Ener. Env. Sci.* 2014)

4. BN ナノシート燃料電池正極触媒のナノ解析 (NIMS 魚崎研究室との共同研究)

燃料電池正極触媒 (酸素還元反応) への応用が期待されている金薄膜上 BN ナノシートの局所電子状態解析を行った。絶縁体である BN ナノシートを金の上に堆積するとエッジ部分で状態密度が大きく変化し (K. Uosaki *et al.*, *JACS* 2014)、酸素還元活性を持つという特性と電子状態を相関させる、という狙いで、フェルミ準位近傍の価電子帯の場所による変化を調べた。

5. 溝切りグラフェンのオペランド酸化状態解析 (筑波大学中村研究室との共同研究)

NEDO カーボンアロイ触媒プロジェクト (代表者: 尾嶋正治、2010 年から 2015 年まで) の一環として、モデル触媒 (窒素イオン注入溝切りグラファイト) の局所光電子分光測定を行った。試料加熱機構、および酸素ガス導入機構を整備し、溝エッジ部分への優先的吸着現象を測定した。

引用文献: 1. K. Horiba *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* (2011). M. Oshima *et al.*, *ECS Transactions* **33**, 231-240 (2010)., *ibid* **41**(3) 453-460 (2011). 2. S. Toyoda *et al.*, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **9**, 224 (2011). 3. K. Horiba *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 193114 (2013). 4. N. Nagamura *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 241604 (2013). 5. H. Fukidome *et al.*, *Sci. Rep.* **4**, 5173 (2014). 6. N. Nagamura *et al.*, *J. Phys: Conf. Ser.*, 502, 012013 (2014). 7. H. Fukidome *et al.*, *Applied Physics Express* **7**, 065101 (2014). 8. H. Fukidome *et al.*, to be submitted. 9. N. Nagamura *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* Submitted.