

## 硬 X 線光電子分光法を用いた機能性酸化物素子の電子状態解析

東北大・金研 川崎雅司教授、東大大学院・工学系研究科 組頭広志、堀場弘司

### 1. はじめに

近年、機能性酸化物が引き起こす興味深い物性を利用した「酸化物エレクトロニクス」が半導体デバイスに替わる次世代の基幹エレクトロニクスとして注目を集めている。特に、金属/酸化物薄膜のショットキー接合界面において、パルス電圧の極性により低抵抗-高抵抗状態のスイッチングが起こる現象が発見され、新しい不揮発性メモリー素子（抵抗変化型メモリー:ReRAM）への応用の期待が高まっている。この現象には、界面における酸化物電子状態が密接に関わっているという可能性が指摘されている。このような、デバイス特性に直結するヘテロ界面における特異的な電子状態を明らかにすることは、これら酸化物ヘテロ構造を用いた新たなデバイス設計への指針を与える上で非常に重要である。光電子分光法は電子状態を直接観測する非常に強力なツールであるが、検出深さが短いという弱点がある。そのため、これまで試料の深い部分に存在する「埋もれた界面」の電子状態を調べることは非常に困難であった。最近、SPring-8 の超高輝度 X 線を利用することにより、従来の光電子分光法(〜1nm)より飛躍的に検出深さが大きい硬 X 線励起の光電子分光 (10nm@8keV) を高分解能・高スループットで行うことが可能になってきた。

### 2. 研究経過

本研究では、この検出深さが大きい硬 X 線光電子分光 (HXPES) を酸化物素子の深く埋もれた界面に適用する。具体的には、抵抗変化現象が発現する金属/酸化物界面における特異的な電子状態を、硬 X 線光電子分光法によって直接観察し、系統的・定量的に解析する。これと素子構造との相関関係を明らかにすることで、ヘテロ界面に生じる特異な物性の起源を解明していくことが本研究の目的である。対象とする物質は、基板応力で物性を制御したペロブスカイト Mn 酸化物、および近年注目を浴びている ReRAM の酸化物/酸化物界面にターゲットを絞って研究を行った。

### 3. 研究成果

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  (LSMO) と  $\text{SrTiO}_3$  (STO) との界面電子状態を調べるために、界面構造を原子レベルで制御した STO(3ML)/LSMO(nML)/STOsub について HXPES を行い、界面領域（膜厚が薄い領域）では Mn3d 状態が局在化することによってバンドギャップが開いている様子を明らかにした。一方、ReRAM 特性を示す伝導性酸化物 ( $\text{SrRuO}_3/\text{STO}$ ) 界面においては、界面領域でも金属相が保たれることを明らかにした。

### 4. まとめ

「検出長が大きい」という特徴をもつ硬 X 線光電子分光を酸化物界面の研究に適応し、その有意性を明らかにした。今後は、実際のデバイスにおける界面電子状態の測定など、これまで観測することが難しかった「埋もれた界面」の計測手法としての発展が期待できる。

### 5. 発表（投稿）論文

#### ***In-situ* Photoemission Study of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ Epitaxial Thin Films with Suppressed Charge Fluctuations;**

H. Wadati, A. Maniwa, A. Chikamatsu, I. Ohkubo, H. Kumigashira, M. Oshima, A. Fujimori, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma  
*Phys. Rev. Lett.*, **100**, 026402 [1-4] (2008).

#### **Interfacial electronic structure of $\text{SrTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ heterojunctions studied by *in situ* photoemission spectroscopy;**

H. Kumigashira, M. Minohara, M. Takizawa, A. Fujimori, D. Toyota, I. Ohkubo, M. Oshima, M. Lippmaa, and M. Kawasaki  
*Appl. Phys. Lett.* **92**, 122105[1-3] (2008).

# レーザー誘起プラズマ分光によるダスト中重金属分析

東北大・金 研 我妻和明 名古屋大 義家 亮

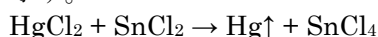
## 1. はじめに

環境への拡散が懸念される有害重金属の中でも水銀は最も揮発性が高い。よって、蛍光灯や液晶バックライトの廃棄処分等の例に見られるように、室温・大気の下であっても気相に存在する水銀の管理制御技術が必要とされている。このような技術の中でガス中気相水銀濃度のモニタリングは不可欠である。しかし、既存の手法は、ガス中水銀を捕集瓶にて回収・水溶液化し、原子吸光分光分析法を用いて測定するもので、サンプリングから分析に多くの手間と時間を要する。一方、発光分光分析の原理にもとづく直接元素分析法の一種として知られている LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) は、サンプル前処理を一切必要としないことを特徴とし、簡便かつ短時間の分析が可能であり、連続分析への拡張も容易である。よって、本研究ではガス中気相水銀の直接分析に LIBS を適用することを目指し、LIBS による水銀蒸気の検出条件の最適化と検出限界の評価を目的とした実験を行った。また、任意の濃度にて気相水銀を含む一定流量のガスを利用するため、還元気化原理に基づく水銀蒸気発生装置を新たに製作した。

## 2. 研究経過

### 2. 1 実験装置

水銀蒸気発生装置では、水銀標準溶液（ナカライテスク、Hg 標準液、1000 ppm）を超純水により適宜希釈して得られる試料溶液と空気を一定流量で塩化第一スズ溶液に送ることで、任意の濃度の気相水銀を発生する。還元気化原理の化学反応式を以下に示す。



本研究では、0.01~100 ppm の水銀溶液を 1 mL/min、空気を 1 L/min を送ることで、0.01~100 mg/m<sup>3</sup> の水銀含有ガスを発生させた。この水銀蒸気発生装置の精度を確認するため、15 min 毎に 4 回、合計 60 min の間、捕集瓶にて水銀を回収し、マーキュリー/RA-3000（日本インスツルメンツ株式会社）で分析を行った。また、水銀蒸気に対して LIBS を用いた発光分光分析を行った。Fig. 1 に水銀還元気化装置を含んだ LIBS 測定系の概要を、Table 1 に LIBS の分光検出条件を示す。

新たに製作した水銀蒸気発生装置については、分光分析実験の前に予めガス中水銀濃度の較正を行った。水銀蒸気発生に使用する水銀溶液濃度 0.0200, 0.0961, 0.863, 9.55 ppm で流した。横軸に水銀溶液濃度を、縦軸に水銀蒸気を捕集した捕集液の濃度から水銀蒸気濃度へ換算しプロットしたものを Fig. 2 に示す。水銀溶液濃度と水銀蒸気濃度は比例関係にあり、両者の線形性が確認された。また、水銀回収率も十分であった。よって、この水銀蒸気発生装置は、直接分析のための較正用標準水銀蒸気発生装置として十分な性能を持つ。

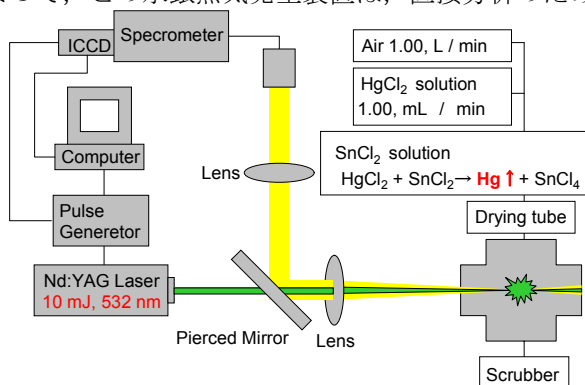


Fig. 1 Schematic diagram of LIBS setup

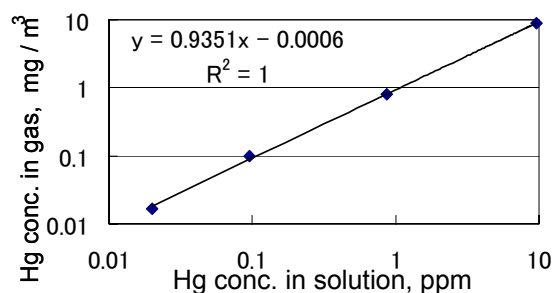


Fig. 2 Hg conc. in solution vs. Hg conc. in gas

Table 1 Experimental condition

| Experimental condition    |                      |
|---------------------------|----------------------|
| Laser energy              | 70 mJ                |
| Repetition rate           | 10 Hz                |
| The number of uptake data | 300                  |
| The time of uptake data   | 30 sec               |
| Gate delay                | 0.2~30 μsec          |
| Gate width                | 10 μsec              |
| Gas                       | Air                  |
| Pressure                  | Atmospheric pressure |

### 2. 2 評価項目

LIBSによる水銀蒸気検出条件の最適化のために次の評価項目を設定した。

- 1) 水銀線スペクトル波長  
水銀線スペクトルを検出するための波長を NIST データベース 1)から Hg (I) 253.7, 365.0, 404.7, 435.8, 546.1 nm, Hg (II) 398.4, 567.7 nm の 7 点をリストアップした。これらの波長にて最も水銀線スペクトル検出に適している波長を実験の実験条件の中で探索する。
- 2) Gate delay  
Gate delay とは, ICCD により水銀線スペクトルを検出する際, Background 光の影響を抑えるために, Breakdown plasma 発生から遅延時間を設けて ICCD のゲートを開くことである。この Gate delay を 0.2 ~30 msec にて変更した際の Signal, Background, SBR (Signal to background ratio) を評価する。
- 3) Gate width  
Gate width とは, ICCD のデータ取り込み時間である。Gate width を 5~30 msec にて変更した際の水銀線スペクトルへの影響を評価する。
- 4) 検出限界の評価  
複数の水銀濃度のガスを用いて検量線を作成し, 検出限界の評価を行った。

### 3. 研究成果

水銀蒸気濃度を 100 mg / m<sup>3</sup> として線スペクトル検出に適した水銀線の探索を行った結果, Hg (I) 365.0, 404.7, 435.8, 546.1 nm, Hg (II) 567.7 nm は, いずれも発光強度が不十分であり, 線スペクトルを確認できなかった。また, Hg (II) 398.4 nm は, 空気中に含まれる窒素線スペクトルの干渉により, 水銀線スペクトルは確認できなかった。一方, Hg (I) 253.7 nm は, 空気のバックグラウンドの影響も少なく, 水銀線スペクトルを確認することができた。よって, Hg (I) 253.7 nm が LIBS による水銀線スペクトル検出に最も適していると判断した。

この波長を用いて Gate delay に対する Signal, Background, SBR の影響を調べた結果を Fig. 3 に示す。Signal と比べて Background の緩和時間が短いことにより, SBR が 0.5 ms で極大値を持つことがわかる。すなわち, 本実験条件では Gate delay 0.5 ms が最適である。Gate width については, あまり変化が見られなかったが 10 ms が最も SBR が大きくなったので 10 ms が最も適していると判断した。

最後に検出限界の評価を行った。検量線を引く際, 波長 253.7 nm, Gate delay 0.5 ms, Gate width 10 μs とした。また, 水銀蒸気濃度を 10, 20, 50 mg / m<sup>3</sup> で, 水銀線スペクトルを捕集し, 検量線を作成した結果を Fig.4 に示す。検量線は直線性を示し, 3σ/n で定義される検出限界は 5.58 mg / m<sup>3</sup> となった。

本研究では ICCD の検討を行ったが, LIBS の Laser パワーの検討をすることで感度向上が実現できる可能性があると考えている。

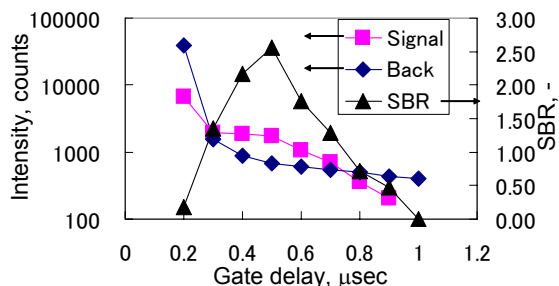


Fig. 3 Effect of Hg signal, Background and SBR on change of Gate delay

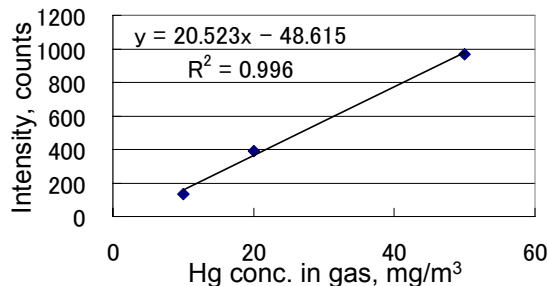


Fig. 4 Calibration line of gas phase Hg signal

### 5. 発表 (投稿) 論文

「LIBS を用いたガス中気相水銀のオンライン分析」

○蛸島義瑛、義家 亮、上宮成之

第 52 回日本エネルギー学会関西支部発表会 平成 19 年 12 月

# グロー放電プラズマを利用した高速三次元元素マッピング装置の開発

名大・エコトピア 児玉憲治 東北大・金研 我妻和明 名大・エコトピア 北川邦行

## 1. はじめに

高周波グロー放電発光分光分析法 (radio frequency Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: r.f.GD-OES) は固体試料の直接分析が可能な迅速分析法として、表面分析やバルク組成分析に用いられる分析手法である。GD-OESではグロー放電プラズマによる試料のスパッタリング現象を用いて分析を行っており、プラズマ内に導入される試料原子は試料表面から内部のものへと変化していく。このため、時間経過とともに発光信号を観測することで、試料の深さ方向の分析が可能である。また、グロー放電プラズマは元々高い安定性と高い信号/バックグラウンド比を持つため、本質的に微量分析に適した励起源として知られているが、さらなる発光励起源の高感度化の手法としてバイアス電流導入法が我妻らにより提案されている。

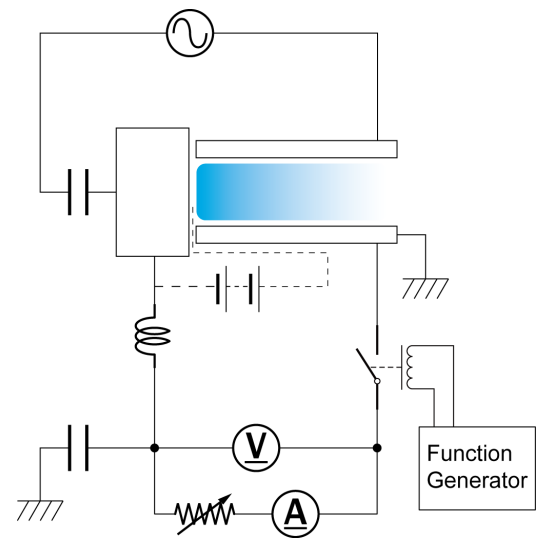
本研究では深さ方向の分析可能なr.f.GD-OESの微量元素分析への応用を目的に、変調法を用いたバイアス電流導入法の検討を行った。

## 2. 研究経過

バイアス電流導入法とは、高周波グロープラズマ内に存在する自己バイアス電圧を、LC回路を用いて外部へと取り出し、外部負荷回路を接続することでバイアス電圧に起因する電流を新たにグロープラズマ内に導入する手法である。これにより、試料からの発光信号が数倍~数十倍程度増大することが確認されている。

バイアス電流導入法はバイアス電流の増減により発光信号の増大が起こることが知られており、このバイアス電流値を一定周期で変化させることにより、発光強度の変調が起こるものと期待される。変調された発光信号を、その変調周波数に同期して取り出すことで、信号に含まれるノイズ成分を落とし、信号/ノイズ比を向上させる手法は発光分析において広範に使用されており、変調法の適用によりr.f.GD-OESのさらなる分析感度の向上が見込まれる。また、バイアス電流導入はグロープラズマを支えているバイアス電圧を低下させており、過大なバイアス電流の導入はプラズマの安定性を乱し、逆に発光強度の減少を引き起こす。しかしながら、変調法を用いてごく短時間のみバイアス電流を導入することで、プラズマの安定性を乱すことなく、さらなる発光強度の増大をもたらすことが期待される。

本年度は図1に示すように継電器を介して外部負荷回路の接続し、バイアス電流の制御を行った。継電器にはファンクションジェネレータを用いて任意の周波数・デューティ比の参照信号を入力し、この参照信号によってバイアス電流の制御を行っている。実験に用いたグロー放電管は我妻研究室にて試作したものを用い、検出器には日立製作所製 P-5200 を用いた。



## 3. 研究成果

図2に参照信号の周波数を 10 Hz、デューティ比を 50 %とした際の、(a)参照信号、(b)バイアス電流、(c)バイアス電圧および(d)Fe I 371.994 nm の発光信号の変化を示す。参照信号の変化に対してその他の信号の変化に 3~4 ミリ秒程度の遅れが見受けられるが、これは回路の切り替えに機械的に作動する継電器を用いているため起こっていると考えられる。また継電器が ON となった直後、バイアス電流、バイアス電圧、発光信号のいずれにもノイズが現れているが、これはチャタリングという機械式継電器に見受けられる現象に起因するものである。上記の二点を除けば、それぞれの信号の間に非常によい追従性が現れている。

前述のチャタリング部分ではバイアス電流・電圧の変化に対して発光信号の変化が完全に追従している。このことから、バイアス電流導入法において、発光信号は数百 Hz 以上の非常に早い変調周波数に対して遅れることなく変調されるものと考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では rf.GD-OES への変調型バイアス電流導入法の効果の検討を行った。変調を行う参照信号とその際のバイアス電流、バイアス電圧、発光信号の比較を行うことで、バイアス電流・電圧の変化に対して発光信号の変化がほぼ同時に起きていることが確認できた。

今回、継電器を用いて変調法の適用を試みたが、機械式の継電器では切り替え時の遅れやチャタリングのために高速の変調に追いつくことができないという欠点の確認された。そこで機械式の継電器を半導体素子などの高速動作に対応した継電器・回路に切り替えることが今後必要である。その上で変調周波数・デューティ比の最適化を行い、極微量分析に対応した分析手法を開発する必要があると考えられる。

