

2009B採択長期利用課題の紹介

財団法人高輝度光科学研究センター
利用業務部

2009B期は5件の長期利用課題が採択されました。採択された課題の評価コメントおよび実験責任者による研究概要を以下に紹介します。

1. 課題名: XMCD study of capped ZnO Nanoparticles
: The quest of the origin of magnetism.

実験責任者名	Jesus Chaboy (CSIC-University of Zaragoza)
採択時の課題番号	2009B0024
ビームライン	BL39XU

〔評価コメント〕

本課題は、ZnのK吸収端におけるX線磁気円二色性を用いてZnOナノ粒子の磁気的な振る舞いの解明を目的とするものである。通常、半導体に磁性を付与するためには、磁気モーメントを有するイオンによる置換が行われている。しかし、申請者らはZnOナノ粒子の表面における不対電子の発生等の結合状態変化による強磁性発現を提唱し、2008B期の一般課題では、実際にいくつかのナノ粒子について、ZnのK吸収端におけるX線磁気円二色性信号がゼロでないことを発見している。本課題はその研究結果に基づいてそれを発展させるための提案となっている。磁性不純物の導入なしに半導体に磁性を付加することができれば、世界で初めての発見となり、ナノ科学分野の観点から重要であると認められる。ナノ粒子の表面に起因する磁気信号は大変微弱であり、本研究課題を遂行しうる施設は世界中を探してもSPring-8のみである。現時点で、確実にZnOナノ粒子が強磁性的に振舞うかどうかの保証があるわけではないが、挑戦的な課題設定であり、強磁性の確証も含めた積極的な研究促進を期待するものである。

〔実験責任者による研究概要〕

Research purpose and summary:

One of the main goals of material science nowadays is the development of multifunctional materials combining

properties that do not stand together in traditional materials. For instance, the coexistence of semiconductor properties (basis of the microprocessors) and room temperature ferromagnetism (as non volatile memories) in a single material will push the development of new and optoelectronic devices with higher reliability and lower power consumption.

In the last years the research for this kind of materials was focused on the so-called Diluted Magnetic Semiconductor (DMS), material consisting on a semiconductor matrix with a small amount of dispersed magnetic impurities. However, recent works pointed out the possibility to induce magnetism in non-traditional magnetic materials due to size and surface effects in nanostructures. Most of these results appeared in oxides without any doping of magnetic atoms, but with modified electronic structure due to the presence of surface bonds.

These works raised doubts regarding if the transition-metal doping lays any key role in introducing FM in those oxides. By this reason, the study of the appearance of magnetism in nanoparticles of materials without doping that are non magnetic in bulk is essential to establish on firmer grounds the intrinsic nature of this new high-temperature magnetism.

Aimed to this we propose a systematic XMCD study of ZnO nanoparticles capped with different molecules intended of providing a full characterization of this new magnetic behaviour, i.e.: how the alteration of the electronic structure of the semiconductor by capping with certain molecules can yield the appearance of RT ferromagnetic behavior even in absence of magnetic ions. To this end conventional magnetometry measuring the total magnetic moment under certain field or temperature conditions are not enough to understand it,

but it is necessary to correlate the magnetic ordering with the electronic structure of the material. Therefore, an element selective X-ray magnetic circular dichroism study is mandatory.

Expected Results :

The aims of our research are to determine :

- 1) Which atoms are the responsible for the observed magnetism?
- 2) Where this magnetism is located? (Does the magnetic moment relay on the ZnO or in the molecule?)
- 3) How the magnetic interactions set on giving rise to the ferromagnetic behaviour (as FM is a cooperative effect)?

In summary, this proposal is aimed to establish on firmer grounds the intrinsic nature of the high-temperature ferromagnetism observed in diluted magnetic semiconductors (DMS) and related materials as ZnO particles. The results of the experiment will help to determine in which nanostructures it could appear and with this information it will be possible to optimize nanostructures to enhance the effect.

2. 課題名：膜輸送体作動機構の結晶学的解明

実験責任者名	豊島近（東京大学）
採択時の課題番号	2009B0025
ビームライン	BL41XU

〔評価コメント〕

本申請は、先の長期利用課題に引き続き、結晶構造解析によって生体に非常に重要な二つのイオン輸送ポンプ、CaATPaseとNa-K-ATPaseの構造を、そのポンプ機能の各状態において明らかにし、輸送機構の全貌を原子レベルで解明することを目的としている。また、脂質分子とこれらのタンパク質分子との相互作用を、結晶構造から明らかにすることも視野に入れている。

これまでのSPring-8のビームタイムの利用に関しても着実に成果をあげており、本申請についても研究計画と目標がはっきりと提示され、長期課題として適切であると判断し、大きな成果を期待し選定とした。

〔実験責任者による研究概要〕

本長期課題は、豊島・村上による「膜輸送体作動メカニズムの結晶学的解明」(2006B0013)の発展を目指すものである。細胞膜は種々の物質や情報のやりとりを担う高度な生命現象の場であり、イオンや物質の輸送体は細胞の恒常性維持の為に不可欠である。その作動機構の解明は科学的にはもとより、その不具合による種々の疾患の治療や、より有効な薬剤の開発という観点からも極めて重要な課題である。この目的のためには、原子モデルに基づく構造変化の理解が必須である。膜蛋白質の立体構造解析の困難さは良く知られていることであるが、その生物学的・医学的重要性から激しい国際競争が続いている。

本課題で対象としており、既に〔微〕結晶を有するものは(i)筋小胞体Ca²⁺-ATPase、(ii)鮫直腸腺Na⁺、K⁺-ATPase、(iii)植物液胞膜由来のH⁺-PPaseの3つである。(i)のCa²⁺-ATPaseに関しては、最も研究が進んでいる。これまでに反応サイクル全体をほぼカバーする9つの中間体の立体構造を決定し、能動輸送機構の大略を構造から理解することができた。しかし、まだ重要な中間状態が複数残されている。(ii)のNa⁺、K⁺-ATPaseは、生物学的・医学的にCa²⁺-ATPaseより重要ともいえるイオンポンプである。既に、一状態に関して2.4 Å分解能で構造を決定したが、薬剤(特に、強心配糖体)との複合体など多くの課題がある。(iii)のH⁺輸送性ピロホスファターゼは、ピロリン酸(PPi)を基質とするプロトンポンプであり、P型、F型、V型ATPaseとは異なるイオンポンプである。16本の膜貫通ヘリックスを含む分子量8万の単一ポリペプチドの二量体であると考えられている。これまでに立体構造が解明された膜蛋白質との類似性は見出されないことから、全くの新規構造・メカニズムが予想される。

一方、膜蛋白質が働く「場」である脂質二重膜との相互作用に関する知見は非常に乏しい。結晶中の蛋白質に結合した磷脂質が何分子も見える場合もあるが、それとバルクの脂質二重膜とのつながりに関しては計算に頼るしかないのが現状である。実験的にこの問題にアプローチするためには結晶中の脂質二重膜を可視化することが必要であり、(iv)「コントラスト変調法」によって可能である。方法論的には、前回の長期課題によって確立できた独自のものである。この方法は、溶媒のaccessibilityを直接実

験的に定量する手段をも同時に提供するので、イオン通路を直接可視化したい。

3. 課題名：次世代MISトランジスタ実現に向けた材料プロセスインテグレーション
～金属/高誘電率絶縁膜/Geチャネル ゲートスタック構造の硬X線光電子分光～

実験責任者名	宮崎誠一（広島大学）
採択時の課題番号	2009B0026
ビームライン	BL46XU

〔評価コメント〕

本申請は、ゲートメタル/絶縁膜界面のみでなく、下方の埋もれた領域、或いは絶縁膜/Ge結晶界面近傍の相互拡散領域の電子的・化学的状態をHAXPESにより評価することを目的としている。次世代CMOSデバイスのポストスケールリング則にかなったGe、歪みGe、GOI等上のゲート絶縁膜形成技術は、半導体分野のトップ回復に不可欠であり国益につながるものと期待される。

しかし、BL47XUでのマイクロビームによる局所HAXPESを長期的に利用することは、マシンタイムの余裕やマイクロビームの国プロが走っている現状を考えると非現実的である。従って、本課題は、選定の上、はじめの1年間は、上記界面を含む平面試料に対してBL46XUを活用し、後に、微細加工デバイスの製作制御技術の向上が図られた段階でBL47XUでの局所HAXPESを適用する方向で考えられたらよいと判断した。

〔実験責任者による研究概要〕

シリコン系半導体集積回路の高性能化は、これを構成する基本素子である金属-絶縁膜-半導体電界効果トランジスタ(MISFET: Metal Insulator Semiconductor Field Effect Transistor)の微細化(スケールリング)により行われてきた。しかし近年、材料固有の物性が、微細化限界を決定する主要因となってきた。従来のゲート絶縁膜(SiO_2 や SiON)の薄膜化では、トンネル効果によるリーク電流の急増(厚さ0.2nm減少によりトンネル電流が約一桁増大)が本質的に不可避となる。従って、物理膜厚を厚く、等価な静電的膜厚をより薄く設定できる高誘電率絶縁膜の導入・実用化が必須となっている。また、従来用いられてきたPoly-Siゲート電極では、ゲート絶縁膜との界面で生じる空乏層がゲートとチ

ャネルの間の静電結合(電気容量)の増大を制限する要因として、顕在化する。そのため、ゲート電極にはこれらの実用化のためには、より低抵抗な金属材料をゲート電極として導入する必要がある。これらに加えて、更なる性能向上のために、従来のバルクSiよりも大きな移動度を期待できる歪みSiやGeなど、新たなチャネル材料の導入、および、デバイス構造を3次元立体化することによって、高集積化、高性能化を図る取り組みもなされている。以上の様に、近年、シリコン系半導体デバイスの高性能化は、従来までのスケールリング技術では達成解決できず、新材料・新構造を導入せざるを得ない時期にきている。これを解決するためには、材料固有の物性の本質的な理解とこれらを組み合わせた場合の、特に界面における知見をもとに、半導体デバイスへの適応性を吟味する必要がある。我々は、これらの微細化だけに頼らないプロセス技術、デバイス構造を“ポストスケールリング技術”と位置づけて、近年積極的な研究展開を進めている。しかし、デバイスパフォーマンスに大きく影響する材料物性および各種界面に関する知見は、未だ未解明な部分が多く、これらの理解は、次世代デバイスの実用化には必要不可欠であると考えられる。

これまでに、我々は長期課題(2005B0005(BL47XU))において硬X線光電子分光(HAXPES: Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy)を利用し、ポストスケールリングMISFETのための個々の材料物性および要素プロセスの評価を行ってきた。HAXPESは、多層構造を通した深い位置からの光電子をも検出可能となり、実際のデバイス構造に対して、非破壊でリアルな状態の化学結合状態評価が実現でき、各種微細・多層構造に対する強力な分析手法であることを示し、半導体産業に対する放射光HAXPES技術の重要性、有用性を広く周知することができた。ナノスケールの微細構造、立体構造を有する次世代微細CMOSデバイスの実現のためには、微細な3次元立体構造における物性揺らぎの評価、制御技術の確立は必要不可欠となるとが、HAXPESによる3次元的分析技術が構築されつつあり、HAXPESの貢献が必要不可欠な技術となると考えられる。

次世代微細CMOS開発に不可欠な新材料導入に関わる個別の要素技術開発のための物理分析に力点を置いた前長期課題(2005B0005(BL47XU))の成果を踏まえて、本長期課題では、新材料・プロセスイ

ンテグレーションの構築に向け研究を推進し、最終目標として、2016年以降（DRAM 1/2pitchで22nm以下）で要求されている高移動度チャネル材料/高誘電率ゲート絶縁膜ゲートスタックを有するMISFETおよび3次元立体構造を有するデバイスの実現に不可欠な新材料・プロセス制御の指針を得ることを目標とする。特にGe高移動度チャネル材料上に形成した金属ゲート電極/高誘電率絶縁膜ゲートスタックの分析およびマイクロビームを用いた3次元立体構造に現れる特有現象の各種物性メカニズムの解析に注力し、MIS構造内での化学結合状態、電子状態および電気双極子（ダイポール）制御の理解を深める。また、本課題の推進を通して、マイクロビームを利用した顕微分光による3次元構造のエッジ領域の界面構造・反応分析（S/D端、ゲートエッジなど）、CMOS形成後のPおよびNチャネルMISFETに相当する局所的な領域の分析や立体構造化による歪の影響などに対して、HAXPES技術応用の可能性についても、幅広く検討していきたいと考えている。

4. 課題名：内包フラーレンの単結晶電子密度分布解析による分子軌道状態と分子内電荷移動の精密決定

実験責任者名	北浦良（名古屋大学）
採択時の課題番号	2009B0027
ビームライン	BL02B1

〔評価コメント〕

本研究課題は、金属内包フラーレンについて、良質な単結晶試料を準備し、SPring-8の高エネルギー高輝度放射光と単結晶IPカメラの組み合わせによる測定と新たな解析法の開発により、ケージの化学結合、金属とケージ間の電荷移動の精密な情報を得ようとするものであり、また、得られた情報により新規物質の合成、応用研究に対して貢献をしようというものである。

発表内容からは、系統的研究の必然性や得られた電子構造情報から材料研究への展開などが不明確であり、要求される程のビームタイムが必要であるとは思いません。科学的価値は高いと判断されますので、長期利用課題として選定いたしますが、シフト数は希望より減らしております。より多くのシフト数が必要であるとお考えでしたら、中間評価において研究のロードマップを提示するなどして、具体的

にビームタイムの必要をご説明ください。

〔実験責任者による研究概要〕

フラーレンやカーボンナノチューブ（CNTs）などが提供する炭素ナノ空間に様々な物質を導入することで、多彩なナノ炭素物質を作り出すことができる。その代表的なものが、金属内包フラーレンおよびナノピーポット（CNTs内にフラーレン類を1次元配列させたもの）である。これらの物質群は、極めて興味深い構造および物性を示すことが明らかにされつつあるのみならず、分子スイッチ、電界効果トランジスタ、透明導電性薄膜、太陽電池など広範な応用が期待されている。これら新奇ナノカーボン物質の次世代ナノマテリアルとしての可能性を追求するためには、金属と炭素ケージ間の電荷移動、金属内包による分子軌道変化、CNTsとフラーレンの相互作用の詳細などに関する精密な情報が必要不可欠となる。しかしながら、これまでのX線回折による構造研究では、回折計の分解能、試料の量やクオリティなどの制約上、上述したような詳細な構造研究を展開することは極めて困難であった。

本申請課題では、（1）金属内包フラーレンの分子構造、電子状態さらには内包金属の動的挙動を超高分解能で決定すること、（2）ナノピーポットにおけるCNTsとフラーレンの相互作用、フラーレンのダイナミクスの詳細を解明すること、の2つを目標とする。われわれの保有する金属内包フラーレンの大量合成・精製技術および高品質CNTsの合成とカイラリティ選択的な分離技術を用いた試料作製と、BL02B1における高精度回折データを組み合わせることで、前例のない高精度な構造情報が得られると考えられる。これらの情報に立脚した材料開発を連動させることで、ナノカーボン物質の可能性を探りたい。

5. 課題名：放射光X線回折法およびスペクトロスコピーを併用した地球中心部の総合的解明

実験責任者名	大谷栄治（東北大学）
採択時の課題番号	2009B0028
ビームライン	BL10XU

〔評価コメント〕

本課題は、地球内部の構造解明を目的とした研究であり、地球内部に含まれる物質中で、特に地磁気の発生に関連していると考えられる成分が、高温・高圧

の極限条件でどのように変化してゆくかを、X線回折とメスバウア分光法を組み合わせることで解明してゆくというものであった。

地球核の研究は高圧地球科学において現在もっとも注目を集めるホットなテーマであり、世界中の多くの研究者がしのぎを削っている。その意味で本申請の科学的妥当性は高い。また核アナライザーを用いたメスバウア分光法はSPring-8独自の技術開発によるところが大きく、それを高圧研究に持ち込むことは技術開発面でも有意義なため選定した。

〔実験責任者による研究概要〕

地球の中心部は、現代科学のフロンティアである。地球内部の構造については、密度と音速（地震波速度）が重要な観測量となっている。しかしながら、密度の情報は得られているものの地震波速度については、地震学的に最も信頼できる物理量であるにもかかわらず、下部マントルおよび核に関してはほとんどデータが存在しないのが現状である。地球核は鉄、ニッケル、軽元素を合金として含んでいる。また、下部マントルは主としてケイ酸塩鉱物（ペロブスカイト、ポストペロブスカイト）や酸化物（フェロペリクレーズ）から構成されている。しかしながら、核の軽元素の種類と量、下部マントルや核マントル境界の構成鉱物比、化学組成等については、十分な音速の情報が得られていないために未解明のままである。

地球核を解明するためには、核の条件を再現し、高温高圧でのX線回折によって構造を決定することが不可欠である。さらに、内核の地震波速度と密度を解釈するには、鉄軽元素合金の密度と音速を測定することが不可欠であるが、内核の音速に関しては構成する鉄合金に何らかの磁気転移が存在し、音速が変化している可能性もある。また、下部マントルを構成するケイ酸塩ペロブスカイト、ポストペロブスカイト、フェロペリクレーズに含まれている鉄の原子がスピン転移を起こしていることが最近明らかになった。しかしながら、高温・高圧でのこのスピン状態の振舞い、密度や音速への影響については未解明のままである。

本研究においては、地球中心部の温度圧力を再現する技術を確立し、各種スペクトロスコープと放射光X線回折法を併用することによって、地震学の観測によって得られてきた情報を説明する地球中心部の物質構成のモデルを構築することを目的とする。

具体的には、地球中心部を構成する金属軽元素合金、放射光の高温高圧X線回折法によってケイ酸塩や酸化物の高温高圧で結晶構造、融点を解明し、弾性波速度を高圧のもとでのプリリオン散乱法によって明らかにする。さらに、本研究においては、BL10XUに高温高圧条件での測定に特化した核アナライザーを用いたエネルギードメイン放射光メスバウア分光法（NAED-MS法）を用いたメスバウア分光システムを開発・導入し、地球内部物質の特徴である鉄の希釈系物質の極微小試料について、超高圧においてメスバウアスペクトルを取得する。この装置を活用することによって、地球中心部物質の鉄原子の価数、スピン状態、磁気特性を明らかにし、これらの特性が結晶構造・密度・音速に与える影響を解明することによって、地球内部研究のフロンティアである下部マントル、核マントル境界、核の構造と実態を解明したい。