

BL23SU JAEA重元素科学ビームラインII

1. 概要

重元素科学ビームライン (BL23SU) は、高輝度軟X線を利用したアクチノイド化合物の電子状態の研究を主目的とする。利用実験は、蓄積リング棟実験ホール内の表面反応リアルタイム光電子分光ステーションと生物物理分光ステーション、さらにRI棟内のアクチノイド実験ステーションで展開されている。

2. 表面反応リアルタイム光電子分光ステーション

BL23SU 軟X線放射光のビーム特性を最大限に活かした表面・界面の電子状態および化学状態分析研究を行った。特に、イノベーションに重要な酸化物形成ナノ粒子などの化学反応機構などに関する以下の研究が行われた。

GaNは高い絶縁破壊電界などSiC以上の優れた物性を有し、またAlGaIn/GaNヘテロ界面に高濃度の2次元電子ガスを形成することから、パワーデバイス応用が期待されている。AlGaIn/GaNヘテロ接合トランジスタ(HFET)へのMOSゲート構造適用が検討されており、報告例の比較的多いAl₂O₃ゲート絶縁膜では、ヒステリシスやAl₂O₃/AlGaIn界面欠陥が問題となっている。これに対して、我々は窒素添加Al₂O₃(AION)ゲート絶縁膜が優れた特性を示すことを報告しており、本研究では、ゲート絶縁膜堆積時の基板温度に注目して、AION膜の優位性を検証した。AlGaIn層上に反応性スパッタ法

により室温から300°Cの基板温度条件下でAIONまたはAl₂O₃を3 nm成膜し、その界面構造を放射光光電子分光法により評価した結果を図1に示す。Al₂O₃膜では室温成膜に比べて300°C成膜の方がO 2sピークが増大する一方で、N 1sピークが減少していることがわかった。このことは、Al₂O₃の場合、成膜温度が高温ほどAlGaIn表面の窒素脱離を伴う酸化が起きることを示唆している。一方で、AION膜の場合、室温成膜と300°C成膜でほぼスペクトルが一致していた。実際、MOSキャパシタを製作して電気特性を評価したところ、300°CのAl₂O₃膜では顕著な界面特性劣化が起きていたが、AION膜では電気特性でも成膜温度依存性は見られないことを確認し、AlGaIn/GaN MOS-HFETのゲート絶縁膜として有望であることがわかった^[1,2]。

GaNを利用したパワーエレクトロニクスへの応用が急速に立ち上がっている。インプラ技術が不十分な現状ではGaNパワーデバイスはトレンチ構造を形成し、ゲート酸化膜を形成しなければならない。GaNのc面(0001)とm面上に酸化物を同一条件で形成するために、酸化過程の面方位依存性を理解することが良好なゲート酸化膜形成するうえで重要となる。そこで、Ga面(0001)、N面(000 $\bar{1}$)、m面(10 $\bar{1}0$)のGaN表面を高温で酸素分子線(エネルギー: 2.26 eV、フラックス量 $2.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)を照射しながら、酸化過程の面方位依存性をその場観察光電子分光で測定を行った。図2にO1sコアスペクトル面積の時間依存性を示す。N極性面(青)が最も酸素が吸着しにくく、Ga極性面(赤)とm面(黒)が吸着しやすい。また、N面では高エネルギー側に、m面では低エネルギー側にTail stateがあることがわかった。酸化に対する面方位依存性と界面準位特性との相関を明らかにし、パワーデバイス特性向上につながる成果へと展開していく。

金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ(MOS-FET)の開発では、従来用いられてきた二酸化シリコン(SiO₂)ゲート絶縁膜の薄膜化によって生じるゲートリーク電流が更なる高集積化の深刻な問題となってきた。二酸化ハフニウム(HfO₂)は、SiO₂よりも高い誘電率($k \approx 25$)を有し、さらに広いバンドギャップ($E_{\text{Gap}} \approx 5.7 \text{ eV}$)とSi基板上で熱安定性を示すため、実際のHfO₂膜厚は厚くし、SiO₂換算膜厚を薄くできリーク電流を抑制することができることから次世代ゲート絶縁膜材料として注目を集めている。そこで、本研究では、Si(100)-2×1清

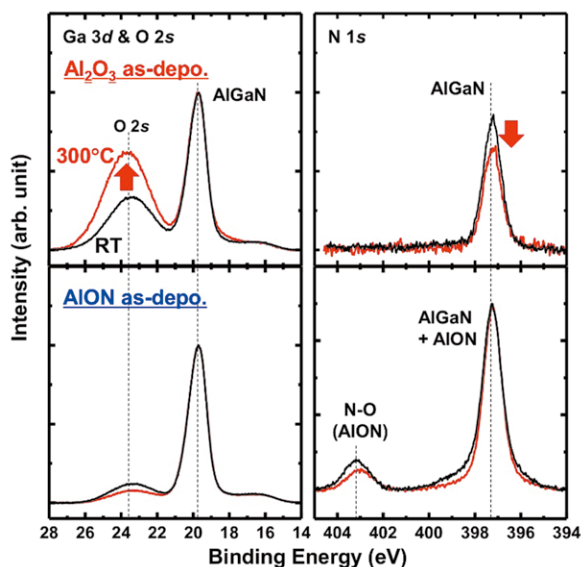


図1 AlGaIn層上でAIONまたはAl₂O₃を3 nm成膜し、その界面構造を放射光光電子分光法により評価した結果

浄表面に約2 MLに相当するHf超薄膜を作製し（以下、Hf/Si(110)と表記）、超高純度の酸素（O₂）原子を曝露しながら放射光光電子分光法を実施することで、その初期酸化過程の解明に取り組んだ。

まず、Hf/Si(110)にO₂を曝露すると僅か7.5 × 10⁻⁴ L (1 L = 1.3 × 10⁻⁴ Pa·sec)でHf膜の酸化が始まり4.1 Lでほぼ酸化した。さらに、約1.0 × 10⁻³ L以上O₂を曝露するとSi(100)基板の酸化も観測され、HfとO₂の高い反応性がSi(100)基板の酸化を増進させることが示唆された。一方、Hf/Si(110)を800°CでアニールすることでHf薄膜はHfSi₂へと変化し、低速電子回折像の観測によってSi(110)基板の2×1パターンが観測されたことからHfSi₂は表面で島状になっていると考えられる。さらに、アニール後の試料にO₂を14 Lまで曝露してもHfSi₂およびSi(100)基板共にほとんど酸化しなかった。800°Cのアニール前後で観測されたO₂とHfおよびSi(110)基板の反応性の変化は、表面界面構造を制御してHfO₂/Si超薄膜を作製できることを示唆している。

Si(110)は従来のSiデバイス基板として用いられるSi(100)表面より高い正孔移動度を持つ。しかし、デバイス応用しようとした場合重要となる、この表面上での酸化膜の熱安定性の理解は不十分である。これまでに、STMによるSi(110)表面からの酸化膜の熱分解過程の計測からSiとSiO₂の境界に特異な領域が存在していることを見出していたが、この領域の由来が明らかになっていなかった。放射光光電子分光を用いた実時間計測によって、酸化膜のSi⁴⁺に対するSi³⁺の割合が増大する一方、Si²⁺の割合は分解完了直前まで変化しないことが明らかになった。これはSiO₂がSiOへ還元される過程で中

間状態を経由し、SiOになると直ちに表面から脱離していることを示す。したがって、SiとSiO₂の境界の領域は還元の間状態であることが明らかとなった。

福島地域の環境回復に向けて、粘土鉱物や汚染水から放射性Csを効率的に除去して高密度に回収する方法の開発を目指し、次の3つの基礎テーマについて放射光X線光電子分光測定を実施した。(1) Si (100) 2×1表面に対して超音速分子線の塩化メチル (CH₃Cl) を照射すると、CH₃Clの並進運動エネルギーが高い場合、CH₃やClが解離してSi表面に飽和吸着した後にClのみが選択的に吸着する引き抜き反応が生じると分かった。(2) CsCl水溶液中で作製したAuナノ粒子は、作製過程でナノ粒子表面にCsやClを取り込んでCs-Au、Cl-Au、Cs-Cl-Au結合を形成することが分かった。(3) L-システインで表面修飾したAuナノ粒子とCsの吸着反応を水溶液中で促すと、システインのカルボキシル基やアミノ基がCsと結合を形成することが分かった。これら研究は、Csを粘土鉱物からハロゲン化物として容易に脱離できる条件の解明や、水溶液中のCsを吸着する材料として比表面積の大きいナノ材料を応用する指針に繋がると期待される。

(吉越 章隆)

3. 生物物理分光ステーション

DNAの分子変異（DNA損傷）は発ガンや突然変異誘発の要因の一つとされている。DNAが放射線初期過程（放射線相互作用とエネルギー付与にもとづく物理的・物理化学的素過程）ののち、不對電子種・活性断片種などの中間生成物を経て最終的にどのような変異に固定されるかを明らかにすることにより、放射線による突然変異誘発などの遺伝的影響の理解が進むと期待されている。生物物理分光ステーションでは、軟X線吸収分光^[3]、表面脱離イオン分光^[4,5]、液体分子線分光、電子常磁性共鳴（EPR）等を駆使し、分子変異生成に関する初期過程を明らかにするための研究を進めている^[6]。2016年度は主に、DNA関連分子の溶液に対する軟X線吸収分光、光電子分光、および発光検出による損傷過程中間体の分光分析を行った。また、BL23SUで行った分光学的な研究成果を含んだ論文をレビューとして発表した^[7]。

DNA放射線損傷を、細胞環境を模した水溶液中で調べるため、液体分子線分光実験を東京農工大学のグループと共同して継続的に行っている。核酸塩基内に生成する内殻空孔状態は塩基損傷を誘発する反応の開始点の一つの候補である。空孔生成時に付与されるエネルギー、および、その確率は、原子の塩基内結合サイトだけでなく水和・環境相互作用により変化する。ま

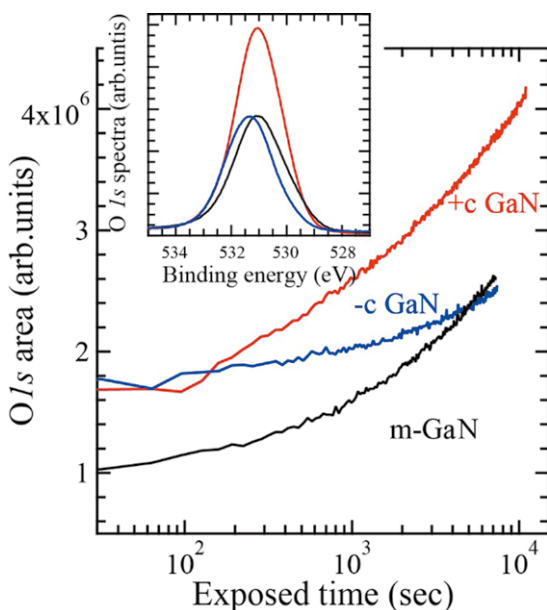


図2 GaN表面酸化過程におけるO1sコアスペクトル面積の時間依存性

た、塩基損傷経路を決定するポテンシャル曲面も同様の相互作用に支配されると考えられる。2015年度以前には、放射線が間接的に与える局所的なプロトンイオン濃度変化と、ヌクレオチドの内殻吸収端近傍吸収スペクトル (XANES) における吸収X線エネルギーとその確率の変化を明らかにした^[8]。またX線照射時の内殻光電子、オージェ電子に対するエネルギー分析についても予備的な成果を得た。これらを踏まえて2016年度にはヌクレオチド (CMP,UMP) 内の核酸塩基から放出される窒素1s光電子スペクトル測定により、窒素サイトの構造変化に対応する窒素1s軌道の化学シフト変化が観測され、上記の説明を裏付けた (図3上。UMPの例)。構造変化にともなう化学シフト変化はオージェ電子放出後に生成するイオンの束縛エネルギーにも出現すると考えられるが、オージェ電子エネルギー分析によるとpH変化に対する顕著な化学シフトの変化は見られていない。これについては、X線吸収ではほとんど問題とする必要がなかったイオン化過程における分子の電荷状態の変化が与える溶媒との相互作用への強い影響によるものであることが分かった。すなわち、中性の溶液中では中性電荷状態にあるピリミジン塩基が、高pH溶液中ではN3位の窒素原子の脱プロトン化による負電荷状態にあるため、配向分極した水分子とオージェ電子放出後に正イオンとなった塩基部位との間に反発相互作用を生じた結果である

ことが連続誘電体モデルを取り込んだ量子化学計算により明らかとなった (図3下。UMPの例)^[9]。また、溶媒相互作用を取り入れた新規の解析法によれば既報のXANESスペクトルに対してもより詳細な説明を加えることができることが分かった^[10]。

内殻イオン化とオージェ電子放出に引き続く分子変異定着経路の中間体についての知見を得るべく、液体分子線内部から放出される可視・紫外領域の発光分光分析実験を立ち上げ中である。2016年度にはUMPに対する発光収量の軟X線エネルギー依存性を測定した。窒素K殻吸収端領域にはウラシル塩基のX線吸収に起因し、かつ二価イオン生成の量子収率を反映した顕著な発光収量の強調が見られ、二価イオン生成に後続して発光中間体を生じたものと考えられる^[11]。ひきつづき発光種の同定等に発展させて明らかにしていく予定である。

(藤井 健太郎)

4. アクチノイド実験ステーション

本ステーションでは、バルク敏感な軟X線光電子分光を用いて、強相関電子系であるウラン化合物とその関連物質である希土類化合物等の電子状態・磁気状態の研究を進めている。光電子分光測定ステーションにおいては、角度分解光電子分光 (ARPES) を用いた強相関電子系に対する研究を進めている。ARPESは物質のバンド構造とフェルミ面を直接的に観測できる強力な実験手法であるが、これまでのARPES測定では、運動量空間内の特定の1次元のバンド構造、あるいは特定の2次元のフェルミ面など、限定的な測定に留まっており、3次元の電子構造を持つ物質に対しては十分な情報が得られておらず、理論との比較も不十分な状況にあった。そこで今回、これまで捉えられてこなかった3次元の電子状態を導出することを目的として、入射光エネルギーと検出角度の両者を掃引する3次元ARPES (3D-ARPES) を開発し、強相関ウラン化合物 URu_2Si_2 に対する実験を行った。 URu_2Si_2 は $T_c=1.2$ Kの重い電子系超伝導体であるが、17.5 K付近で明瞭な二次相転移を示す。その秩序パラメータは、この化合物が初めて報告された1987年から30年にもわたって理解されておらず、「隠れた秩序相」と呼ばれており、物性物理学においても大きな謎となっている。常磁性相の URu_2Si_2 に対する実験の結果、運動量空間において k_x , k_y , k_z のすべての情報を含む完全な3次元バンド構造とフェルミ面を取得することに成功し、これまで捉えられてこなかった3次元の電子状態を捉えることができた。フェルミ面上で特に光電子強度が特に強い部分 (hot spot) が観測され、この部分でRu 4dバンドとU 5fバンドが強

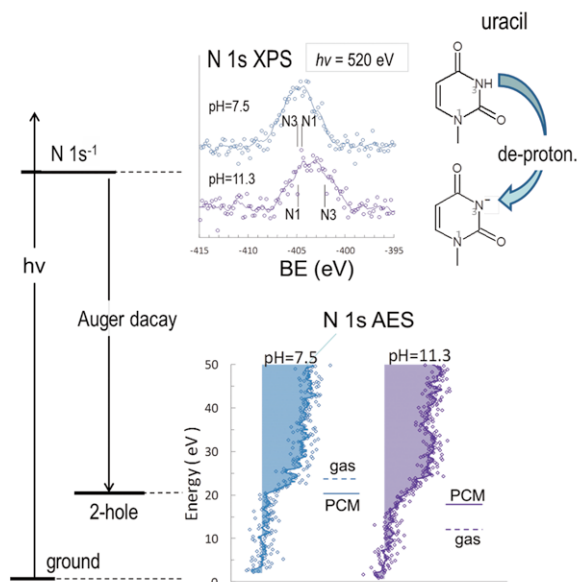


図3 液体分子線電子分光による溶液中のUMPからの窒素K殻光電子スペクトル (上) およびオージェ電子スペクトル (下)。光電子スペクトルには溶液のpHの違いによる窒素原子の化学シフトが見られる。オージェ電子分光による二重イオン化エネルギーには有意の差が見られない。PCMは溶媒相互作用を取り入れた量子化学計算 (gasは相互作用を含まないもの)。

く混成していることが明らかとなった。この結果は、U 5fバンドがRu 4dバンドとの混成相互作用を通じてフェルミ面を形成されていることを表しており、従来のARPES実験では捉えられていなかった特徴である。これらの基本的な構造はU 5f電子を遍歴として取り扱ったバンド計算によって再現されることが明らかになったが、一方で、U 5f準粒子バンドのエネルギー分散はバンド計算よりも狭くなっており、電子相関効果の重要性も明らかとなった。今後、各種理論との比較を進めることにより、隠れた秩序発達の舞台となっている電子構造を明らかにする。その他、論文としては、これまでBL23SUにおいて行われてきたウラン化合物に対する光電子分光実験に関するレビュー論文^[12]、電荷密度転移を示すEuAl₄に対するARPES研究^[13]、強相関Ru酸化物であるSr_{1-x}La_xRuO₃に対する光電子分光研究^[14]、などが報告された。

軟X線磁気円二色性(XMCD)測定ステーションでは、ウラン化合物の磁性の研究をはじめとして、強相関電子系や機能性磁性材料にいたる幅広い研究を展開している[XMCD_1-2]。ウラン化合物においては、主に比較的強磁性転移温度(T_c)が高いUFe₂ ($T_c = 165$ K), UGa₂ ($T_c = 125$ K)およびUGe₂ ($T_c = 52$ K)に対して、Uサイトだけではなくリガンドサイトに対してもXMCD実験を行った。結果、いずれの物質においてもリガンドサイトにも明瞭なXMCDシグナルが観測された。UGa₂やUGe₂ではUサイトの磁気モーメントが優位であるが、UFe₂においてはUサイトよりもFeサイトの方が優位であることが分かった。また外部研究機関との研究では、東京大学のグループはFeやMnを含む強磁性半導体、広島大学のグループはトポロジカル絶縁体、そして、大阪大学のグループはホイスラー合金についての実験を行った。

ここでは成果の一例として、東京大学のグループが発表したGe_{1-x}Mn_x薄膜の研究を挙げる。この研究は、この試料が示す大きな正の磁気抵抗の起源をXMCDの詳細な温度・磁場依存性を調べることにより、ミクロスコピックに解明したものである[XMCD_2]。実験はMn L_{2,3}吸収端において実施し、XMCDスペクトル形状が温度・磁場に依存して変化することを見出した。これは異なる磁気的性質をもつ領域が存在することを示している。これら成分を分離することで、Mn濃度の高い領域では100 K以下では強磁性的な秩序を形成する一方、Mn濃度の低い領域では低温においても常磁性的であることが分かった。そして10 K以下においては、Mn濃度の高い強磁性領域からのスピン偏極したホールが空間的に広がり、近接する強磁性領域との重なりに加え、常磁性的なMnと協奏的に相互作用することが大

きな正の磁気抵抗を生じさせていることを明らかにした。これは元素選択的な磁気プローブかつXMCDの高精度検出性能を巧みに組み合わせた研究例である。

(藤森 伸一、竹田 幸治)

参考文献

- [1] M. Nozaki, J. Ito, R. Asahara, S. Nakazawa, M. Ishida, T. Ueda, A. Yoshigoe, T. Hosoi, T. Shimura, and H. Watanabe: *Appl. Phys. Express*, **9**, (2016) 105801.
- [2] R. Asahara, M. Nozaki, T. Yamada, J. Ito, S. Nakazawa, M. Ishida, T. Ueda, A. Yoshigoe, T. Hosoi, T. Shimura, and H. Watanabe: *Appl. Phys. Express*, **9**, (2016) 101002 .
- [3] A. Narita, K. Fujii, Y. Baba, I. Shimoyama, *Int. J. Radiat. Biol.*, **92**, (2016) 733 .
- [4] K. Fujii, Y. Izumi, A. Narita, A. Yokoya, *et al.*: *Radiat. Res.*, in press
- [5] K. Fujii, M.-F. Politis, M.-A. Hervé du Penhoat: *III International Scientific Conference Oxygenalia 2016*, Nov. 18-19 2016, Kraków, Poland.
- [6] A. Yokoya, Y. Sugaya, T. Oka, K. Fujii, M. Ukai: *14th International Workshop on Radiation Damage to DNA*, Mar. 20-24, 2016, Melbourne, Australia.
- [7] A. Yokoya, and T. Ito, *Int. J. Radiat. Biol.*, **93**, (2017) 743.
- [8] 島田紘行, 横谷明德, 鶴飼正敏, *日本物理学会誌*: **71**, 736-745 (2016).
- [9] Y. Takeda, H. Shimada, R. Miura., M. Ukai, C. Ozga, A. Knie, A. Ehresmann, A. Yokoya, K. Fujii, Y. Fukuda, Y. Saitoh: *to be published*.
- [10] H. Shimada, A. Yokoya, K. Fujii, M. Ukai: *14th International Workshop on Radiation Damage to DNA, Mar. 20-24, 2016, Melbourne, Australia; 12th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics*, September 6-10, 2016, Chanchung, China.
- [11] T. Kojima, H. Shimada, M. Ukai, A. Yokoya, *et al.*: *Micros2017: 16th International Symposium on Micro-dosimetry*, November 5-10, 2017, Venice, Italy.
- [12] S. Fujimori, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, A. Fujimori, H. Yamagami, Y. Haga,

- E. Yamamoto, and Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **85**, (2016) 062001.
- [13] M. Kobata, S. Fujimori, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, K. Kobayashi, H. Yamagami, A. Nakamura, M. Hedo, T. Nakama, and Y. Ōnuki: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **85**, (2016)094703 .
- [14] I. Kawasaki, Y. Sakon, S. Fujimori, H. Yamagami, K. Tenya, and M. Yokoyama: *Phys. Rev. B*, **94**, (2016)174427 .
- [15] Y. Saitoh, H. Fujiwara, T. Yamaguchi, Y. Nakatani, T. Mori, H. Fuchimoto, T. Kiss, A. Yasui, J. Miyawaki, S. Imada, H. Yamagami, T. Ebihara, and A. Sekiyama: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **85**, (2016)114713.
- [16] Y. K. Wakabayashi, R. Akiyama, Y. Takeda, M. Horio, G. Shibata, S. Sakamoto, Y. Ban, Y. Saitoh, H. Yamagami, A. Fujimori, M. Tanaka, and S. Ohya: *Phys. Rev. B*, **95**, (2017)014417.

日本原子力研究開発機構原子力科学研究部門
物質科学研究センター
アクチノイド科学研究グループ

吉越 章隆

電子構造研究グループ

藤森 伸一、竹田 幸治

量子科学技術研究開発機構量子ビーム科学研究部門
高崎量子応用研究所
東海量子ビーム応用研究センター

藤井 健太郎