

研究課題別中間評価結果

1. 研究課題名： 反応現象の X 線ピンポイント構造計測

2. 研究代表者： 高田 昌樹 ((独)理化学研究所播磨研究所 主任研究員)

3. 研究概要

第三世代放射光の出現により、桁違いに輝度の高い X 線が得られるようになった。高輝度の放射光 X 線を用いると、物質の微小領域のナノ構造、さらには、その構造の時間的な変化まで測定できる。しかしながら、高輝度の放射光 X 線の性能を最大限に発揮させて、上記の計測を可能ならしめるには、それに見合う高性能の X 線光学系、X 線検出器系、さらには、測定器系の開発が必須である。放射光源に発展に伴って、このような計測器系の高度化の必要性は急速に高まっている。

本研究の目的は、第三世代放射光を用いた X 線ピンポイント構造計測装置を構築し、物質現象の解明と応用に資する新しい構造ダイナミクス・構造プロセス計測技術を提供することである。ここで言う「ピンポイント」とは、

- 1) 空間的に限られた領域 (サブミクロン領域)
- 2) 時間的に限られた領域 (ピコ秒領域)
- 3) DVD 材料の動作状態 (記録・消去) でのナノ構造変化のその場観察を含む、

様々な環境下での時間分割、空間分割のナノ構造測定を意味している。

そのために、SPring-8 の BL40XU ビームラインに新たなピンポイント構造計測専用ハッチを建設し、X 線マイクロビーム測定技術、極短時間構造計測技術、極限環境構造計測技術、微小空間構造計測技術を開発し、それらを融合した「X 線ピンポイント構造計測」システムの構築を行う。また、その具体的な応用測定として、DVD 材料の記録・消去にともなう構造変化の過程を時間分解 X 線回折測定を用いて観測する。

4. 中間報告結果

4-1. 研究の進捗状況及び研究成果の現状

X 線ピンポイント構造計測ハッチの建設を行い、BL40XU で測定器開発を行える条件を整えた。

時間分解測定技術に関しては、時間遅延の長さに依存せず高精度の遅延時間を実現できる回路 (パルス遅延器) を考案して厳密な時間分割タイミング制御法 (特許出願済) を開発した。これにより、150ns の範囲で、25ps のステップで精度よく遅延時間を変えることを可能にした。このパルス遅延器を用いて、ポンプ光として用いるために導入したフェムト秒レーザーとプローブ光として用いる放射光パルス X 線を同期させ、その間の遅延時間の精度をヒ化ガリウムにおける高速光子応答を利用して評価した。その結果、パルスレーザー光とパルス X 線の同期が十ピコ秒以内の精度で達成していることを確認した。

また、加速器グループとの協力の下に遂行されている本研究課題は、SPring-8 における時分割実験の環境整備の契機となった。まず、時分割実験における観測強度の向上を図るため、大電流少数バンチモード運転 (3mA/pulse) の実現により、パルスあたりの電流値を従来の 1.5mA の 2 倍とすることに成功した。さらに、従来の時分割実験におけるパルスセクターで 1kHz に間引いたパルス X 線に、同様に間引いたパルスレーザー光を同期させて行う、非効率的 X 線利用による観測強度不足を解消するため、7バンチモード運転と言う 1MHz のパルス X 線を得る事ができる運転モードを SPring-8 において採択し、フェムト秒レーザーと、X 線パルスの完全同期による時分割実験を可能にした。これらにより SPring-8 の放射光パルスの利用率を 0.007% から 15% へと約 2000 倍に高め、パルスセクターを不要とする高繰り返し測定を実現した。これは、CREST 研究と言う、高い専門性を持つチーム構成が、その有機的連携により、SPring-8 全体としての時分割実験の環境整備へと結実した結果である。

上記のシステムを用いて、DVD 媒体の消去過程に相当するアモルファスからの結晶化過程の時間分割X線回折実験を 5Hz の繰り返し周波数で行った。この過程は不可逆過程であり、測定毎に新しい試料を準備する必要があるため、測定試料を回転台の上に乗せて試料を移動させながら実験を行った。2つの異なるDVD媒体である GST225($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$)と AIST と呼ばれる新物質に対して結晶化過程(消去過程)を比較した。その結果、GST225 では核形成的、AIST は共晶的な結晶化が起きていることを示唆するデータが得られた。詳細な構造変化を議論するためには、今後、測定精度を更に高める必要がある。しかしながら、得られたデータは時間分割測定 of 具体的な進捗を示す例であり、高く評価できる。

時間分割測定で使用したX線ビームサイズは DVD 媒体の素子サイズ($0.32 \mu\text{m}$)に比べて桁違いに大きいため、今後は所期のビームサイズに絞った集光X線を実現して実験を進める必要がある。また、難度はさらに高いが、記録過程に対応する結晶相→液体相→アモルファス相の時間分割実験をできるだけ速やかに進めることを期待する。

DVD 媒体の時間分割 X 線回折実験の予備実験として、結晶相とアモルファス相の各々の静的な X 線散乱像の測定も行った。その結果、高速動作する $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ では、アモルファス相は主に偶数員環ユニットから構成されているのに対し、高速動作しない GeTe では、偶数員環ユニットと奇数員環ユニットの両方から構成されていることを明らかにした。この結果は、それ自体で DVD の記録速度の違いについて議論できるという点で興味深いものである。さらに、時間分割実験において初期状態と最終状態の構造を定量的に押さえておくことは、十分な S/N 比が得られにくい時間分割測定から信頼性のある動的構造変化を議論するために予め押さえておくべき重要な事柄であり、その意味で静的測定の意義も大きい。

X 線マイクロビーム測定技術については、精密回折計を導入して、100nm 精度で位置を再現できる顕微試料位置調整機構を開発した。また、高フラクスタイプと高分解能タイプの 2 種類のマイクロビーム形成用ゾーンプレートを導入した。前者では高密度のフラックス(2×10^{16} 光子/秒/ mm^2)を実現した。マイクロビーム形成においては、屈折レンズも平行して導入している。それぞれの光学素子をどのように使い分けて応用実験に結びつけるか、今後明確にする必要がある。

極限環境構造計測技術と微小空間構造計測技術に関しては、着実に経験を積み上げているが、進捗状況は遅れぎみである。

4-2. 今後の研究に向けて

これまでは、X線マイクロビーム測定技術、極短時間構造計測技術、極限環境構造計測技術、微小空間構造計測技術の各々が独立に開発されてきた。そのこと自体は、ある一定の段階までは効率的な進め方であり、問題はない。しかし、今後は部分的であるにせよ、これらの技術を更に組み合わせた測定を行うことが望まれる。特に、X線マイクロビーム測定技術と極短時間構造計測技術を組み合わせることに力を注いでその成果を示して頂きたい。また、応用研究テーマについては、「時間分割実験による DVD 材料の結晶アモルファス相変化の機構解明」を最優先テーマとして更に推進してほしい。また、チーム全体として連携を更に深め、各々が独立に開発してきた技術を組み合わせた成果が出ることを期待する。

4-3. 総合評価

本研究は、下記の4つの技術の開発、および、それらを組み合わせた「X線ピンポイント構造計測」システムの構築、さらには、そのシステムを応用した「時間分割実験による DVD 材料の結晶アモルファス相変化の機構解明」が目的である。

1. X線マイクロビーム測定技術
2. 極短時間構造計測技術
3. 極限環境構造計測技術

4. 微小空間構造計測技術

上記2、およびその応用としての「時間分割実験による DVD 材料の結晶アモルファス相変化の観察」は高度な実験であるにも関わらず、順調に進んでおり、高く評価できる。しかしながら、定量的な議論を行うためには更に測定精度を上げる努力が必要である。また、所期の目標であるビームサイズまで集光した X 線を用いて時間分割実験を遂行することが望まれる。また、難度が更に高い DVD 材料の記録過程（結晶相→液体相→アモルファス相）の時間分割測定も実現してほしい。

上記2以外の項目については、確実に進めているものの、進捗状況は遅れ気味であり、具体的な実験結果を明確に示すことができる段階に至っていない。今後、具体的な実験事例を通して、その性能と成果が示されることを期待する。さらに、4つの技術を融合した所期のシステムの構築を行うことをできるだけ速やかに進めることを期待する。