

「物質現象の解明と応用に資する新しい計測・分析基盤技術」
平成 16 年度採択研究代表者

高田 昌樹

((財)高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門長/主席研究員)

「反応現象の X 線ピンポイント構造計測」

1. 研究実施の概要

本 CREST プロジェクトの目的は、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す。ここで言う「ピンポイント」とは、

- (1) 空間的に限られた領域
- (2) 時間的に限られた領域
- (3) デバイスの動作状態でのその場観察を含む様々な環境下

を意味します。そして、具体的な測定例を通じて、X 線ピンポイント構造計測装置の有用性を実証します。

プロジェクトの二年目である平成 17 年度は、「X 線ピンポイント構造計測装置」の重要部分である フェムト秒レーザーの同期技術と 精密回折系の作製を完了し、BL40XU に導入しました。また、極限環境下での構造計測、微小空間における構造計測、X 線ピンポイント構造計測の実用材料への応用、に向けての測定および技術開発を行いました。平成 18 年度には、「X 線ピンポイント構造計測装置」の完成を目指します。平成 18 年度のマシンタイムを利用して、装置の立ち上げ、周辺技術開発、有用性の実証に取り組みます。

2. 研究実施内容

本プロジェクトの二年目である平成 17 年度には、「X 線ピンポイント構造計測装置」の重要部分であるフェムト秒レーザーの同期技術の開発と精密回折系の作製を完了し、BL40XU に導入しました。また、極限環境下での構造計測、微小空間における構造計測、X 線ピンポイント構造計測の実用材料への応用、に向けての測定および技術開発を行いました。

(1) 田中研究グループ

本研究グループは、CREST 専用実験ハッチに隣接した位置にレーザー用ブースを建設し、フェムト秒・ピコ秒パルスレーザーシステムを導入しました。レーザー安全インターロックシステムが完成し、放射光 X 線とレーザーの同時使用が可能になりました。図 1 は、レ

レーザーブース内に設置されたフェムト・ピコ秒レーザーシステムの写真です。主に、モードロックチタンサファイアレーザー発振器、再生増幅器、パルスセレクター、および光パラメトリック増幅器で構成されています。このレーザーは外部の参照信号を基準とした同期発振ができる仕様になっています。レーザーブース内で発生したレーザー光を、X線照射室に導くための光学系も完成しました。また、照射タイ



図 1 レーザーブース内に設置されたフェムト・ピコ秒パルスレーザーシステム

ミングを任意に変更できる高精度回路の開発設計を独自に進めました。一方、高田研究グループとともに、光記録メカニズム解明に向けて、DVD 材料の測定用試料準備方法および測定手法について検討を行いました。その際、理研専用ビームラインにて、DVD 材料の時間分解X線回折法の予備実験を行い、その結果を参考にしました。また、同ビームラインで広い時間範囲でかつ、数十ピコ秒の時間分解能をもつ回折データの取得方法を確立し、CREST 専用ハッチでの実験への適用を検討しました。

(2) 木村研究グループ

本研究グループは精密回折計（図 2）を作製し、CREST 専用実験ハッチに導入いたしました。本回折計は、主にゾーンプレート調整機構、精密ゴニオメータ部、湾曲イメージングプレートカメラ、CCD 検出器システムで構成されています。特に精密ゴニオメータ部はサブ 100 nm マイクロビームの性能を最大限に活かすため、偏芯誤差 50 nm 以下のキャノン製エアスピンドル回転機構を採用いたしました。また、試料位置の調整機構として、キーエンス製長焦点顕微鏡とゾーンプレートを再現性良く平行移動する機構を備えています。CCD 検出器システムはリガク製 Saturn70 CCD 検出器を採用し、ミクロンサイズの極微小単結晶を用いた単結晶構造解析を可能にします。本装置は架台も含め 23 軸のパルスモータと 1 軸の DC サーボモータにより各ステージが駆動されます。これら全ステージ、および、CCD 検出器システムの制御ソフトはナショナルインスツルメント製 LabVIEW



図 2 BL40XU に導入された精密回折計

により開発いたしました。さらに、平成18年度に導入予定のサブ100 nm X線マイクロビーム発生装置の設計も完了いたしました。

(3) 守友研究グループ

本研究グループは、まず、既存のデバイシェラーカメラと既存のナノ秒パルスレーザーを用いて、BL10XU ビームラインで時間分解回折実験を行いました。この時間分解回折実験を通じていくつかの問題点が明らかになりました。問題点とその対策を列挙します。

- ①on-line 光誘起信号モニター：時間分解構造解析の目的は、「顕著な光誘起信号が出ている状態での試料の構造を明らかにすること」です。これまでの実験方法では、顕著な光誘起現象を示す試料に（文献と同じ強度の）光を当てて回折パターンを測定する、というものでした。そして、光を当てても回折パターンに変化がない場合には、光強度を強くして実験を繰り返しました。しかしながら、こういった方法では光誘起信号と構造との関係をはっきりさせることはできません。正攻法で実験を行うならば、回折計の上で光誘起信号が出ている状態を作り出し、その状態の構造を決定する必要があります。この目的のために、平成17年度の追加予算に on-line 光誘起信号モニターシステムを申請し、装置立ち上げを開始しました。
- ②粉末試料の固定方法：一般に可視光の試料への進入長は数 μm - 数 $10\mu\text{m}$ であるので、均一な光励起を実現するためには少量の粉末試料を固定する必要があります。これまでは、粉末試料をセロテープにはさんで実験をおこないました。しかしながら、テープからの散乱が試料の回折線を覆い隠してしまいます。そこで、粉末試料をダイヤモンド・アンビル・セルのガasketに入れて、適度に押しつぶし、極薄ペレットを作成する方法を試みます。この方法では、粉末間の粒界もなくなるので、可視光の散乱の減少も期待できます。
- ③噴き付け装置の気流による励起光の散乱：通常の実験では、試料の温度制御に吹き付け装置を用います。しかしながら、この装置が発生する気流により、励起光が著しく散乱されます。そこで、ゴニオステージの上に置ける小型液体窒素デュワーの検討を開始しました。

(4) 鳥海研究グループ

本研究グループは、BL02B1 ビームラインにおいて微小試料構造解析に関する技術開発を行いました。軽元素のみからなる有機化合物の結晶解析では、X線散乱能の観点から、長波長X線の利用が微小結晶構造解析には有効です。そこで、真空パスの整備を行い、シチジン標準結晶を用いて長波長X線の有効性を評価しました。その結果、 $1.55\text{ \AA}$ のX線を使うことにより $5\text{ \mu m}$ 程度の微小結晶でも構造解析が可能であることが明らかになりました。また、 $1.45\text{ \AA}$ のX線を利用して格子定数が約 $85\text{ \AA}$ の有機微小結晶 ($200\times$

20×5mm) の構造解析に成功しました。また、BL40XUに新たに導入した精密回折計を用いて、極微小単結晶構造解析に向けた予備実験を行いました。2 ミクロンサイズの有機単結晶を用いてX線回折像を測定した結果、散乱X線等に対するバックグラウンド対策などを十分に行うことにより、単結晶構造解析が可能であることを確認しました。

(5) 高田研究グループ

本研究グループは、BL04B2 ビームラインにおいて DVD-RAM 材料のアモルファス相の回折パターンを測定し、リバーズ・モンテカルロ法を用いて、アモルファス相の構造決定を行いました。また、田中研究グループとともに、光記録メカニズム解明に向けて、BL19LXU ビームラインにおいて超高速時間分解回折に関する技術開発を行いました。

3. 研究実施体制

「統合計測システム開発」グループ

- ① 研究分担グループ長：高田 昌樹 ((財)高輝度光科学研究センター、利用研究促進部門長/主席研究員)
- ② 研究項目：「X線ピンポイント構造計測の実用材料への応用」
各種ナノデバイスや DVD-RAM 等の実用材料に対してX線ピンポイント構造計測を応用し、その有用性を実証する。

「極短時間計測技術開発」グループ

- ① 研究分担グループ長：田中 義人 (理化学研究所播磨研究所、前任研究員(兼)(財)高輝度光科学研究センター、主幹研究員)
- ② 研究項目：「フェムト秒レーザーの同期技術の開発」
ピコ秒時間領域での構造ダイナミクスの計測技術を開発する。

「極限環境計測技術開発」グループ

- ① 研究分担グループ長：守友 浩 (筑波大学、教授(兼)(財)高輝度光科学研究センター、客員研究員)
- ② 研究項目：「極限環境下での計測技術の開発とピンポイント構造計測装置の有用性の実証」
圧力下、各種ガス雰囲気下、強光励起下といった極限環境構造計測技術を開発する。

「X線マイクロビーム測定技術開発」グループ

- ① 研究分担グループ長：木村 滋 ((財)高輝度光科学研究センター、主幹研究員)
- ② 研究項目：「X線マイクロビームの発生と高精度回折系の開発」

ナノメートルレベルの X 線マイクロビームを発生し、その性能が最大限に活かす精密回折系を作製する。

「微小空間計測技術開発」グループ

① 研究分担グループ長：鳥海 幸四郎（兵庫県立大学、教授(兼)(財)高輝度光科学研究センター、客員研究員）

② 研究項目：「微小空間での計測技術の開発と本装置の有用性の実証」
光の進入長に匹敵するサイズの微小結晶の構造解析を可能にするために、微小空間構造計測技術を開発する。

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文（原著論文）発表

- Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, K. Kato, M. Sakata, and T. C. Kobayashi, "Direct Observation of Hydrogen Molecules Adsorbed onto a Microporous Coordination Polymer", *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 920–923.
- R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, and Y. Mita, "Highly controlled acetylene accommodation in a metal-organic microporous material", *Nature* **436** (2005) 238–241.
- K. Adachi, T. Suzuki, K. Kato, K. Osaka, M. Takata, and T. Katsufuji, "Magnetic-Field Switching of Crystal Structure in an Orbital-Spin-Coupled System: MnV_2O_4 ", *Phy. Rev. Lett.* **95** (2005) 197202 (4 pages).
- A. Mizuno, S. Matsumura, M. Watanabe, S. Kohara and M. Takata, "High-Energy X-ray Diffraction Study of Liquid Structure of Metallic Glass-Forming $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ Alloy", *Materials Transactions* **46**, No.12 (2005) 2799–2802.
- 5. M. Itoi, Y. Ono, N. Kojima, K. Kato, K. Osaka and M. Takata, "Charge-Transfer Phase Transition and Ferromagnetism of Iron Mixed-Valence Complexes $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($n = 3\text{--}6$; $\text{dto} = \text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2$)", *Euro. J. Inorganic Chem.* **2006** (2006) 1198–1207.
- T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, K. Kifune, Y. Kubota, Y. Tabata, and M. Takata, "Single Structure Widely Distributed in a $\text{GeTe}\text{--}\text{Sb}_2\text{Te}_3$ Pseudobinary System: A Rock Salt Structure is Retained by Intrinsically Containing an Enormous Number of Vacancies within its Crystal", *Inorganic Chem.* **45**, No. 5 (2006) 2235–2241.
- T. Wakihara, S. Kohara, G. Sankar, S. Saito, M. Sanchez-Sanchez, A. R. Overweg, W. Fan, M. Ogura, T. Okubo, "A new approach to the determination of

atomic-architecture of amorphous zeolite precursors by high-energy X-ray diffraction technique” , Physical Chemistry Chemical Physics, **8**, (2006) 224.

- F. Sawano, I. Terasaki, H. Mori, T. Mori, M. Watanabe, N. Ikeda, Y. Nogami and Y. Noda, “An organic thyristor” , Nature **437** (2005) 522-524.
- S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, A. Sawada, H. Kawaji and T. Atake, “Size Effect on Crystal Structure and Chemical Bonding Nature in BaTiO₃ Nanopowder” , Thermal Anal. Calorimetry **81** (2005) 627-630.
- Y. Hayashi, N. Tsukuda, E. Kuramoto, Y. Tanaka and T. Ishikawa, “Determination of dynamic deformation tensor by time-resolved triple crystal diffractometry” , J. Synchrotron Rad. **12**, (2005) 685-689.
- Y. Hayashi, Y. Tanaka, T. Kirimura, N. Tsukuda, E. Kuramoto, and T. Ishikawa, “Acoustic pulse echoes probed with time-resolved x-ray triple-crystal diffractometry” , Phys. Rev. Lett. **96**, (2006) 115505 (4 pages).
- S. Yokoyama, Y. Honda, H. Morioka, S. Okamoto, H. Funakubo, T. Iijima, H. Matsuda, K. Saito, T. Yamamoto, H. Okino, O. Sakata, and S. Kimura, “Dependence of electrical properties of epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ thick films on crystal orientation and Zr/(Zr+Ti) ratio” , J. Appl. Phys. **98**, No. 9, (2005) 094106 (8 pages).
- Y. Taguchi, T. Miyake, S. Margadonna, K. Kato, K. Prassides and Y. Iwasa, “Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Li-Doped Manganese-Phthalocyanine, Li_x[MnPc] (0 ≤ x ≤ 4)” , J. Am. Chem. Soc. **128** (2006) 3313-3323.
- Y. Horibe, M. Shingu, K. Kurushima, H. Ishibashi, N. Ikeda, K. Kato, Y. Motome, N. Furukawa, S. Mori and T. Katsufuji, “Spontaneous Formation of Vanadium “Molecules” in a Geometrically Frustrated Crystal: 1V₂O₄” , Phys. Rev. Lett. **96**, (2006) 086406 (4 pages).
- T. Sasaki, T. Nagai, K. Kato, M. Mizumaki, T. Asaka, M. Takata, Y. Matsui, H. Sawa and
- J. Akimitsu, “Crystal symmetry and superlattice reflections in spin-Peierls system TiOBr, Science and Technology of Advanced Materials **7** (2006) 17-21.

(2) 特許出願

平成 17 年度特許出願件数：2 件（CREST 研究期間累積件数：2 件）