

「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

(独) 理化学研究所播磨研究所・主任研究員

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
- 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ている。

プロジェクト 4 年目である平成 19 年度は、前年度までに個別技術の開発を終了し、BL40XU の新設ハッチ内に導入した「ピンポイント構造計測装置」を利用した応用研究、「時分割実験による 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、チーム全体として実施した。また、これと平行し、要素技術である「時分割計測技術」と「マイクロビーム(空間)技術」を個別に確立することに取り組んだ。平成 20 年度は、19 年度までに確立した時分割計測技術とマイクロビーム技術を融合し、ピンポイント構造計測技術の確立を目指す。

## 2. 研究実施内容

(文中にある参照番号は 4. (1) に対応する)

プロジェクト 4 年目である平成 19 年度は、前年度までに開発を進めてきた「ピンポイント構造計測装置」を利用した応用研究「時分割実験による 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、チーム全体として取り組んだ。また、これと平行し要素技術である「時分割計測技術」と「マイクロビーム(空間)技術」を個別に確立することを行った。以下にそれぞれの研

究実施内容を記す。

### 1) 時分割実験によるDVD材料のアモルファス-結晶相変化の機構解明

DVD 相変化記録媒体の代表的な材料である  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  と  $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$  を選び、ナノ秒時間スケールで起こる消去プロセスに対応するアモルファス-結晶相変化過程のリアルタイム観察を行った。そのために、前年度までに開発を進めてきた「ピンポイント構造計測装置」に、測定試料位置をワンショットごとに回転移動させて、常に新しい試料が測定位置に現れるようにできる試料台を新たに追加し、相変化中の物質をナノ秒から数十ピコ秒の時間分解能でX線構造計測できるシステムを組み上げた(図1)。本システムで、光学反射率も同時に測定することにより、1) レーザーによる光記録とナノレベルでの物質の構造変化が同じ時間スケールで起こる、2) 2種類の材料で、「相変化直後」の結晶成長のプロセスに違いがある、という2つの新事実を発見した。これらの時間分解の構造情報は、より速い、次世代の相変化材料を探索・設計する上で有用な知見を与えるものである。本研究成果は Applied Physics Express 誌<sup>1)</sup>に掲載され、日経産業新聞(H20.3.14)、フジサンケイビジネスアイ(H20.3.14)、化学工業日報(H20.3.14)、電波新聞(H20.3.17)でも紹介された。

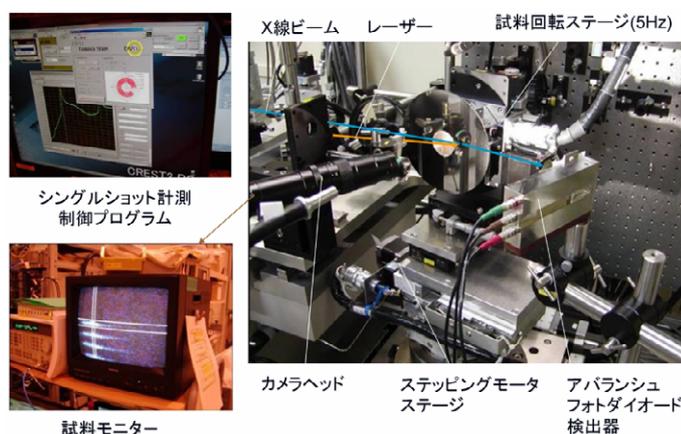


図1 DVD 相変化用時分割実験システム

### 2) 各研究グループの要素技術開発

**高田研究グループ**は、構造解析に必要なDVD時間分解回折実験のデータ精度向上のための検討及び、データ解析を行った。ピンポイント構造計測での相変化実験条件の一つである、試料の最適厚さの評価、および、時分割実験時の相変化現象把握のためのレーザー顕微鏡、断面TEMなどによる評価実験を担当した。また、 $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$  アモルファスの静的構造についてのX線回折実験および逆モンテカルロシミュレーションによる解析を行った。その結果、 $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$  については、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  で見られた結晶とアモルファスにおけるリング構造の類似性がないことが分かった。ここで得られた知見は、時分割実験で得られた両者の結晶化仮定の違いと密接に関連していると考えられる。

**木村研究グループ**は、サブ100 nmのマイクロビーム形成に取り組みました。最外周ゾーン幅が75 nm、Ta厚さ800 nmのゾンプレートを使い、8keVのX線に対して100 nmを切るビームサイズを確認した。また、このような100 nm以下のマイクロビームを使うために必要な位置分解能1 nmのピエゾXYZステージによる試料位置調整システム、蛍光X線検出マッピングによる測定位置調整法の開発を行った。また、時分割X線回折測定とマイクロビームの組み合わせ実験に向けて、X線マイクロビームとフェムト秒レーザービームのアライメント法の検討を行い、調整が可能であること

を確認した。

**田中研究グループ**は、時間分解X線回折装置を高効率測定に向けて整備し、高速フォトダイオードによる時間変化測定法とポンプ・プローブ法を使い分けることにより、記録速度の異なる DVD 試料について、結晶成長過程の違いをX線回折パターンの線幅変化等でとらえることに成功した。その際、可視光反射の同時測定、および、大強度バンチ運転モードでの時間同期による時間分解X線測定の高効率化を行った。また、マイクロビームとの組み合わせ実験に向けて、レーザー照射条件の探索を行った。一方、CREST で開発した高周波 RF 遅延法を用いた音響パルスエコーの観測結果の、高精度音速測定への応用について議論を行い、学術論文誌に投稿した<sup>2)</sup>。

**守友研究グループ**は、シアノ架橋金属錯体の時間分解回折に向けて、電解析出法により良質配向膜を作成した。この方法を用いると、粉末法では作成できない任意の価数状態の膜が作成できる。そこで、まず、価数制御されたシアノ錯体の電子相図を作成した。ホールドーピングに伴い、電荷移動相転移の性質が二次的なものから一次的なものに変化することが明らかとなった。現在、価数制御されたシアノ錯体膜のフェムト秒時間分解分光を行っている。

**鳥海研究グループ**は、X線マイクロビームを使った単結晶構造解析法の高精度化および迅速化を実現し、構造未知のミクロン結晶の構造解析を可能にした。この結果、触媒機能を持つ MoV 複合酸化物の1ミクロンサイズの結晶構造解析に成功した。また、有機結晶の構造解析において問題となる放射線損傷について、結晶試料のX線照射位置を逐次移動させる測定法を開発し、損傷が発生しない測定を可能にした。さらに、極微小単結晶の構造解析を効率よく行うためのスクリーニングシステムを開発し、2次元基板上的極微小単結晶のスクリーニングと反射データの自動測定に成功した。

### 3. 研究実施体制

#### (1)「JASRI」グループ

- ① 研究分担グループ長:高田昌樹 (JASRI、主席研究員)
- 研究分担グループ長:田中義人 (JASRI、主幹研究員)
- 研究分担グループ長:守友 浩 (JASRI、客員研究員)
- 研究分担グループ長:木村 滋 (JASRI、副主席研究員)
- 研究分担グループ長:鳥海幸四郎 (JASRI、客員研究員)

#### ② 研究項目

- 反応現象のX線ピンポイント構造計測

第三代放射光を用いた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。

(2)「理研」グループ

① 研究分担グループ長:高田昌樹 (理化学研究所、主席研究員)

② 研究項目

● 超高速時間分解回折法の開発

光記録メカニズム解明を目的とし、ピンポイント構造計測装置を用いた超高速時間分解回折実験法の探索を行う。

#### 4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

1. Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. E. Kim, H. Murayama, Y. Tanaka, S. Kimura, K. Kato, S. Kohara, Y. Moritomo, T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, H. Tanaka, T. Ohshima and M. Takata, “Time-Resolved Investigation of Nanosecond Crystal Growth in Rapid-Phase-Change Materials: Correlation with the Recording Speed of Digital Versatile Disc Media” , Applied Physics Express, 1, 045001 (3pages) (2008).
2. Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. E. Kim, H. Murayama, T. Ohshima, Y. Tanaka, S. Kimura, H. Kamioka, Y. Moritomo, K. Toriumi, H. Tanaka, K. Kato, T. Ishikawa and M. Takata, “Ultra-high-precision time control system over any long time delay for laser pump and synchrotron x-ray probe experiment”, Rev. Sci. Instrum., 79,045107 (4 pages), (2008).
3. Y. Kubota, M. Takata, T. C. Kobayashi and S. Kitagawa, “Observation of gas molecules adsorbed in the nanochannels of porous coordination polymers by the in situ synchrotron powder diffraction experiment and the MEM/Rietveld charge density analysis”, Coordination Chem. Rev. 251, 2510-2521, (2007).
4. A. Ishii, K. Habu, S. Kishi, H. Ohtsu, T. Komatsu, K. Osaka, K. Kato, S. Kimura, M. Takata, M. Hasegawa and Y. Shigesato, “Novel emission properties of melem caused by the heavy metal effect of lanthanides(III) in a LB film”, Photochemical & Photobiological Sciences, 6, 804-809 (2007).
5. S. W. Kim, S. Matsuishi, T. Nomura, Y. Kubota, M. Takata, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, “Metallic State in a Lime-Alumina Compound with Nanoporous Structure”, Nano Letters, 7, No. 5, 1138-1143 (2007).
6. T. Nomura, K. Hayashi, Y. Kubota, T. Kamiya, M. Hirano, M. Takata and H. Hosono, “Anion Incorporation-induced Cage Deformation in  $12\text{Ca}_{0.7}\text{Al}_2\text{O}_3$  Crystal”, Chemistry Letters, 36, No.7, 902-903 (2007).

7. M. Bartel, A. Absmeier, G. N. L. Jameson, F. Werner, K. Kato, M. Takata, R. Boca, M. Hasegawa, K. Mereiter, A. Caneschi and W. Linert, "Modification of Spin Crossover Behavior through Solvent Assisted Formation and Solvent Inclusion in a Triply Interpenetrating Three-Dimensional Network", *Inorganic Chemistry*, 46, 4220-4229 (2007).
8. S. Ishiwata, W. Kobayashi, I. Terasaki, K. Kato and M. Takata, "Structure-property relationship in the ordered-perovskite-related oxide  $\text{Sr}_{3.12}\text{Er}_{0.88}\text{Co}_4\text{O}_{10.5}$ ", *Physical Review B*, 75, 220406(R) (4 pages) (2007).
9. Y. Taguchi, T. Kawabata, T. Takano, A. Kitora, K. Kato, M. Takata and Y. Iwasa, "Isotope effect in  $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$  superconductors", *Physical Review B*, 76, 064508 (4 pages) (2007).
10. A. Ishikura, A. Mizuno, M. Watanabe, T. Masaki, T. Ishikawa, S. Kohara, "Structure analysis of molten Ba-Ge alloys using electrostatic levitation technique combined with high-energy x-ray diffraction", *J. Am. Ceram. Soc.* 90, 738-741 (2007).
11. S. J. Kim, C. Moriyoshi, S. Kimura, Y. Kuroiwa, K. Kato, M. Takata, Y. Noguchi and M. Miyayama, "Direct Observation of Oxide-Ion Stabilization in Layered Ferroelectric  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ", *Appl. Phys. Lett.* 91, 062913 (3 pages) (2007).
12. Y. Kuroiwa, Y. Terado and C. Moriyoshi, "Electron Charge Density Study on Antiferroelectric Phase Transition in  $\text{PbZrO}_3$ ", *Ferroelectrics* 354, 158-166 (2007).
13. S. Kohara, M. Itou, K. Suzuya, Y. Inamura, Y. Sakurai, Y. Ohishi, M. Takata, "Structural studies of disordered materials using high-energy x-ray diffraction from ambient to extreme conditions", *J. Phys.: Condens. Matter*, 19, 506101(15 pages) (2007).
14. T. Wakihara, W. Fan, S. Kohara, M. Ogura, G. Sankar, T. Okubo, "Intermediate-range order in mesoporous silicas investigated by a high-energy x-ray diffraction technique", *Chem. Lett.*, 37, 30-31 (2008).
15. M. Takata, "The MEM/Rietveld method with nano-applications – accurate charge-density studies of nano-structured materials by synchrotron-radiation powder diffraction", *Acta Cryst. A* 64, 232-245 (2008).
16. E. Fujiwara, K. Hosoya, A. Kobayashi, H. Tanaka, M. Tokumoto, Y. Okano, H. Fujiwara, H. Kobayashi, Y. Fujishiro, E. Nishibori, M. Takata, and M. Sakata, "Conducting Dimerized Cobalt Complexes with Tetrathiafulvalene Dithiolate Ligands", *Inorg. Chem.* 47, No.3, 863-874 (2008).
17. J.E Kim, Y. Ohishi, Y. Moritomo, K. Kato, M. Takata and S. Ohkoshi, "Pressure-temperature phase diagram for charge-transfer transition in

$\text{Cs}[\text{Co}(\text{3-CNpy})_2][\text{W}(\text{CN})_8]\text{H}_2\text{O}$ ", Physical Review B, 77, 012101 (4 pages) (2008).

(2) 特許出願

平成 19 年度 国内特許出願件数:1 件(CREST 研究期間累積件数:3 件)