

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「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」
研究課題「反応現象のX線ピンポイント構造計測」

研究終了報告書

研究期間 平成16年10月～平成22年3月

研究代表者：高田 昌樹
(独)理化学研究所、主任研究員

§ 1 研究実施の概要

近年、物理、化学、物質科学、ナノテクノロジー、バイオ関連等のさまざまな分野で、ナノ・ピコ秒の反応現象や、ナノ領域の原子・分子レベルの構造を、非破壊でその場観察することが求められている。放射光はそれを可能にする強力なプローブの一つである。SPring-8 では、放射光の「高輝度」、「低エミッタンス」、「短パルス特性」といった光源性能に加えて、トップアップ運転により、入射X線ビームの強度と位置について「極めて安定」な放射光が供給される。よって、例えば、ポンプ・プローブ法による時分割計測を、サブミクロンサイズにまで集光した放射光ビームで行うことが可能である。むしろ、真の反応現象の解明には、時分割計測データの分解能及び信頼性が、計測領域の広がりによる時間平均や、外場条件の不均一性により損なわれるのを避けるためには、これらの光源特性を同時に活かした計測法の開発が必要不可欠であると考えた。そこで、平成16年度、物質の反応現象を

- 1) 極短時間(時間分解能 40ps)、
- 2) 極小空間(空間分解能サブ 100 nm)、
- 3) 極限環境(強光励起下、電場下、デバイスの動作時等)

の3つ「ピンポイント」条件で計測する「X線ピンポイント構造計測の開発」プロジェクトを開始した。これにより、光照射のような外場により誘起される反応現象を、100 nm の空間分解能、40 ピコ秒の時間分解能で構造計測が可能になる。よって、このプロジェクトは、単に放射光のパルス特性を活かした時分割計測を主とする構造ダイナミクス・構造プロセス計測技術に、物質現象の解明と応用に「真」に資する革新をもたらすものであり、放射光構造科学の究極の形を目指すものである。

開発したピンポイント構造計測装置は、SPring-8 の BL40XU で専用実験ハッチを建設して、開発が行われた。実験ハッチには、空間分解能の実現のための、ゾーンプレートによりX線を100 nm に集光する集光光学系、その極小サイズX線ビームを測定試料に確実に照射するための試料回転精度サブミクロンの超精密回折計を開発した。また、時間分解能を、40 ps の放射光パルスの1パルスを正確に取り出すためのパルスセクターと、フェムト秒パルスレーザーと放射光X線パルスの時間遅延を、突発的なパルスの時間変化にも対応して、高精度に設定できる新しく開発した装置の実現は、本研究の大きな成果である。

このようにして開発した X 線ピンポイント構造計測装置を利用して得られた代表的な応用研究成果を、以下に示す。

1) DVD 材料のアモルファス-結晶のナノ秒での高速相変化過程観測

DVD 光記録材料のデータ消去過程に対応するアモルファス相から結晶相への相変化を時間分解X線回折法により調べることを目的とし、ピンポイント構造計測装置の最適化を行った結果、X 線のビームサイズ $3\ \mu\text{m}$ 、時間分解能 40 ps、繰り返し測定の周波数 1 kHz での時分割X線回折測定に成功した。これより、時間・空間ともにピンポイントで、DVD 実材料の高速相変化における結晶化過程を初めて明らかにすることができた。

2) 粉末結晶1粒からの結晶構造解析

安定した集光放射光ビーム形成と回折計の高精度な軸制御を実現することにより、ナノメートルサイズの単結晶 1 粒から構造解析を行う、極微小単結晶構造解析法を開発した。ミクロンスケールに集光された放射光ビーム中に完浴した状態で、サブミクロンスケールの粉末 1 粒からの回折を確実に測定することが可能になり、数 100 nm 角の単結晶 1 粒からの構造解析に成功した。

3) ピコ時間領域における電荷ダイナミクスと格子ダイナミクスとの同時測定

価数制御された Co-Fe シアノ錯体薄膜において、ピコ秒時間領域における電荷ダイナミクスと構造ダイナミクスの同時測定に成功した。2種類のシアノ錯体薄膜 $\text{Na}_{0.77}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90} \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}$ (NCF90) 薄膜および $\text{Na}_{0.16}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.71} \cdot 3.8\text{H}_2\text{O}$ (NCF71) 薄膜で同時測定を行った結果、Co と Fe との間で起こる光誘起電荷移動が、100 ps 以内に体積膨張(NCF90)と体積収縮(NCF71)を引き起こすことを確認した。特に、NCF71 薄膜で観察された体積収縮は Co^{3+} の大きなイオン半径と

整合するとともに、温度効果では説明することはできないため、隠れた準安定相への光誘起相転移であることを強く示唆している。

§ 2. 研究計画に対する成果

(1) 当初の研究構想

本研究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サブミクロン領域・ピコ秒レベルでの構造ダイナミクス・構造プロセス計測のための新しい先端計測技術を開発することであった。そのために、SPring-8のBL40XUビームラインに新たにピンポイント構造計測専用ハッチ(BL40XU)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った。また、具体的な応用測定をいくつか実行し、X線ピンポイント構造計測装置の有用性を実証した。

研究計画の段階での主要な研究実施項目を以下に示す。

- ・ X線ピンポイント構造計測ハッチの建築:平成16年度にX線ピンポイント構造計測ハッチの設計・建築を行う。これらのハッチには、JASRIの規定による各種安全装置を設置する。
- ・ 精密回折計の作製:ナノメートルレベルのX線マイクロビームの性能を最大限に活かすために、ナノメートルレベルの精度を有する回折計を設計・作製する。平成16年度に装置設計を行い、平成17年度に作製を開始する。
- ・ フェムト秒レーザーの同期技術:平成17年度にフェムト秒レーザーシステムを導入し、X線パルスとの同期技術を確立する。
- ・ X線マイクロビームの発生:ナノメートルレベルのX線マイクロビームを発生させるシステムを構築する。平成17年度にシステム設計を行い、平成18年度に作製を開始する。
- ・ X線ピンポイント構造計測装置の構築: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融合し、X線ピンポイント構造計測装置を構築する。上記のフェムト秒レーザーの同期技術、精密回折計、X線マイクロビームはこの装置の根幹を成す。
- ・ 極限環境下での構造計測:圧力下、各種ガス雰囲気下、強光励起下といった極限環境において構造計測を行い、X線ピンポイント構造計測装置の有用性を実証する。なお、X線ピンポイント構造計測装置が構築されるまでは、BL40XUビームラインにおいて既存の時間分解回折装置で研究を行う。
- ・ 微小空間における構造計測:光の侵入長に匹敵する微小空間における構造計測を行い、X線ピンポイント構造計測装置の有用性を実証する。なお、X線ピンポイント構造計測装置が構築されるまでは、BL02B1ビームラインにおいて既存の回折装置で研究を行う。
- ・ 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等に対してX線ピンポイント構造計測を行い、その有用性を実証する。なお、X線ピンポイント構造計測装置が構築されるまでは、BL19LXUビームラインにおいて既存の回折装置で研究を行う。
- ・ X線ピンポイント構造計測装置の外部ユーザーへの開放:プロジェクトの最終年度には、X線ピンポイント構造計測装置を外部ユーザーに開放し、知的資産・新技術を社会に還元する。

(2) 新たに追加・修正など変更した研究構想

平成16年12月に行われたJSTのサイトビジットにおける研究進捗状況報告会において、本研究の目標成果を達成するために、領域アドバイザーから当初計画の見直しを検討するように指摘があった。指摘の主なポイントは以下のとおりである。

1. 研究テーマとして、主たる研究目標であるDVDの時分割実験について結果を着実に出すことを最優先とすること。
2. 装置開発については、二つの要素であるマイクロビーム技術と時分割計測技術の完成を独立に達成すること。
3. 両技術を融合した統合計測については、DVDの時分割実験の成果を達成後、マイクロビーム

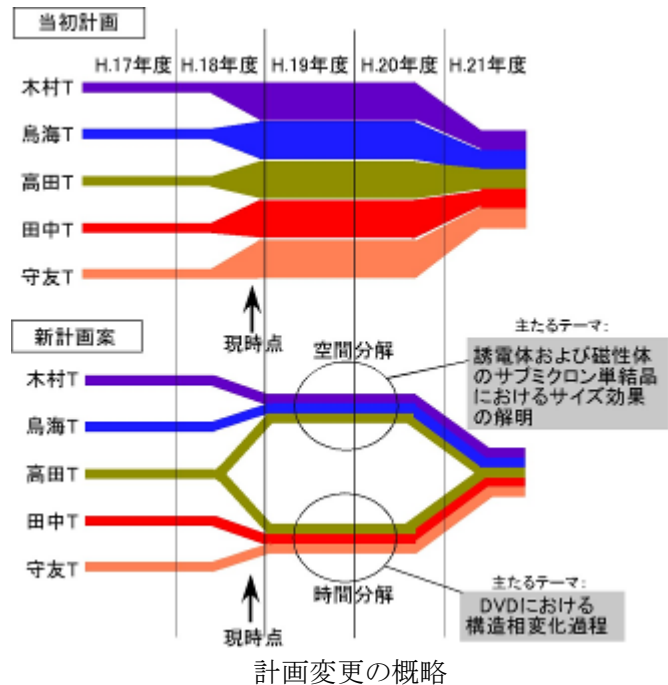
技術を融合することにより達成する。

4. マイクロビーム技術については、回折実験の精度向上について十分な検討を行うこと。

これは、DVD 材料の相変化メカニズムの時分割実験の予想外の困難さと、研究進捗の遅れが原因である。そのため、当初予定した平成 19 年度でのマイクロビーム技術と時分割計測技術の融合、およびその後の総花的なグループ個々のサイエンステーマの研究遂行は現実的でないと結論した。そこで、研究テーマの優先順位を見直し、DVD の時分割実験を第一としてグループ全体として取り組む計画変更を行った。

そこで、まず現有システムの完成度を高めることにより遂行する計画を「短期計画」とし、一方、マイクロビーム計測技術と時分割計測技術の融合を含む技術開発を遂行する計画を「長期計画」と定めた。「短期計画」を早期に達成するために、これまでに開発を進めてきた各要素技術を一気に融合するのではなく、マイクロビーム(空間)、時間分解測定技術を 19 年度中に個々独立に実現し、応用研究としてそれぞれ代表的なテーマについて右図にあるような成果を上げることが目標とする。その後、平成 20 年度までに社会的にインパクトのある成果を伴う計測基盤技術として確立することを目指すこととした。

また、平成 21 年度には、研究グループに新たに、パナソニック(株)とソニー(株)を加え、パナソニックとソニーの両者で共同開発する次世代光ディスク材料の評価をピンポイント構造計測装置により行うことにより、新規光ディスク開発の促進を目指すことになった。



§ 3 研究実施体制

(○：研究代表者または主たる共同研究者)

(1) JASRI グループ

① 研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	高田 昌樹	JASRI	主席研究員	H16.10～
	小原 真司	JASRI	副主幹研究員	H16.10～
	安田 伸広	JASRI	研究員	H16.10～
	松永 利之	JASRI	客員研究員	H16.10～
	山田 昇	JASRI	客員研究員	H16.10～
	泉 弘一	JASRI	外来研究員	H16.10～H19.6
	中田 正文	JASRI	外来研究員	H16.10～
	金 廷恩	JASRI	協力研究員	H17.2～
○	田中 義人	JASRI	主幹研究員	H16.10～
	田中 均	JASRI	主席研究員	H16.10～H18.8
	大島 隆	JASRI	主幹研究員	H16.10～H19.3
	福山 祥光	JASRI	協力研究員	H17.6～H20.5
	福山 祥光	JASRI	研究員	H21.1～
○	守友 浩	JASRI	客員研究員	H16.10～
	加藤 健一	JASRI	研究員	H16.10～
	大石 泰生	JASRI	主幹研究員	H16.10～
	上岡 隼人	JASRI	外来研究員	H17.12～
	村山 美乃	JASRI	協力研究員	H17.4～H19.3
○	木村 滋	JASRI	副主席研究員	H16.10～
	田尻 寛男	JASRI	研究員	H16.10～
	平田 邦生	JASRI	協力研究員	H17.4～H18.3
	大沢 仁志	JASRI	研究員	H19.12～
○	鳥海 幸四郎	JASRI	客員研究員	H16.10～
	小澤 芳樹	JASRI	外来研究員	H16.10～
	黒岩 芳弘	JASRI	外来研究員	H16.10～
	野上 由夫	JASRI	外来研究員	H16.10～
	大隈 寛幸	JASRI	副主幹研究員	H16.10～
	田中 好美	JASRI	事務員	H20.10～
	守屋 八重	JASRI	事務員	H20.4～H20.10
	前澤 早苗	JASRI	事務員	H19.1～H20.3
	西川 尚美	JASRI	事務員	H17.1～H18.12
	安積 麻衣子	JASRI	事務員	H17.11～H18.3

② 研究項目

- ・ 反応現象のX線ピンポイント構造計測

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。

(2) 「理研」グループ

① 研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
--	----	----	----	------

○	高田 昌樹	理研	主任研究員	H21.4～
	大島 隆	理研	研究員	H19.4～
	福山 祥光	理研	特別研究員	H20.6～H20.12

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。

(3)「パナソニック」グループ

②研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	山田 昇	パナソニック(株)	統括担当参事	H21.10～
	塩野 照弘	パナソニック(株)	研究員	H21.10～
	松永 利之	パナソニック(株)	研究員	H21.10～
	久田 和也	パナソニック(株)	研究員	H21.10～

②研究項目

- ・ 相変化記録材料の開発

微粒子型の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用の相変化材料を開発する。

(4)「ソニー」グループ

③研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	川久保 伸	ソニー(株)	部長	H21.10～
	藤家 和彦	ソニー(株)	研究員	H21.10～
	小島 直人	ソニー(株)	研究員	H21.10～
	関口 浩司	ソニー(株)	研究員	H21.10～

②研究項目

- ・ 微粒子膜用微細加工テンプレートの開発

微粒子型の光記録メカニズム解明を目的とし、ピンポイント相変化構造計測用の微細加工テンプレート材料を開発する。

§ 4 研究実施内容及び成果

4. 1 ピンポイント構造計測装置の開発 (JASRIグループ、理研グループ)

(1) 研究実施内容及び成果 原著論文 34, 61

ピンポイント構造計測装置は、極短時間(時間分解能 40 ps)・極小空間(空間分解能サブ 100 nm)・極限環境(強光励起下, 電場下, デバイスの動作時等)を同時に満たす構造計測を可能にする装置であり, SPring-8 の BL40XU で開発してきた。空間分解能の実現には, ゼーンプレートにより X 線を 100 nm に集光し, その極小サイズ X 線ビームを測定試料に確実に照射するための試料回転精度サブミクロンの精密回折計を開発した。時間分解能は, 40 ps の放射光パルスをパルスセクターで正確に 1 パルス取り出し, フェムト秒パルスレーザーと放射光 X 線パルスの時間遅延を高精度に設定する技術開発により実現した。以下に, それぞれの要素技術について開発の詳細を述べる。

・極小空間構造計測を可能にする精密回折計

極小空間構造計測を行うために必要な精密回折計を開発するためには, (i) 調整が簡単で, かつ 100 nm ビームが実現できる集光技術, および, (ii) ビーム集光位置で正確に試料を回転することができる精密ゴニオメータの開発, が必要不可欠であった。このため, SPring-8 の BL40XU のヘリカルアンジュレータ光源が利用できるビームラインで精密回折の開発を進めた(図1)。本システムでは, 集光ビーム形成には位相ゾーンプレート(ZP)を採用した。この最大の理由は, 位相 ZP による集光では集光点が入射 X 線の光軸上にあることである。これは, 回折計の粗調整を集光前の放射光ビームで実施できることを意味し, 最終的な調整を行う場合, 重量が重い回折計を大きく動かす必要がなくなり, 精密な回転軸位置の調整が比較的容易になるという利点を持つ。その他, 位相 ZP 自体が比較的調整が容易な光学素子であることも採用の大きな理由である。試料を回転するためのゴニオメータとしては, 交差精度の問題から多軸ゴニオメータの採用をあきらめ, 1 軸(ω 軸)回転のみのゴニオメータを採用した。更に, この 1 軸ゴニオメータも出来る限り回転偏芯を小さくするた

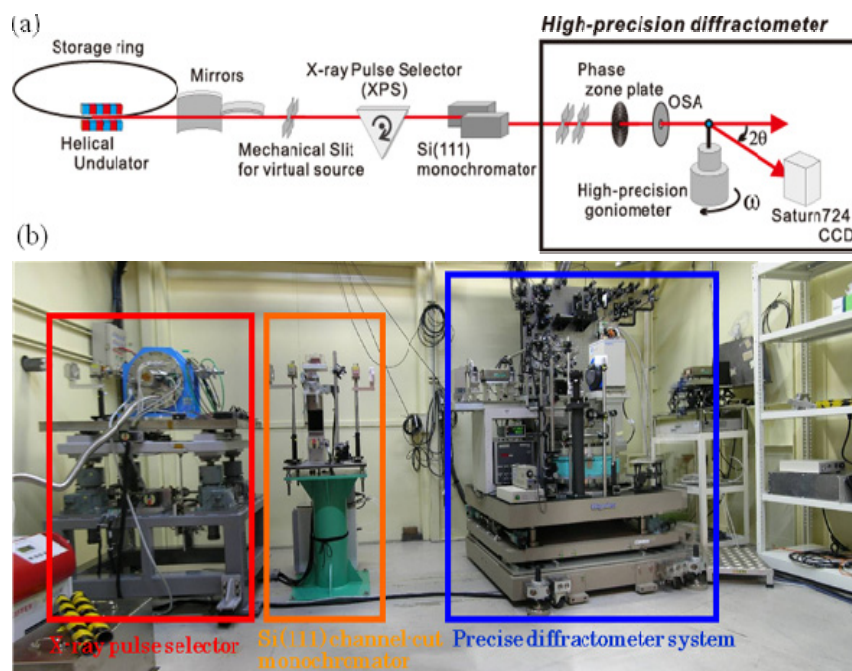


図1 ピンポイント構造計測用精密回折計・光学系の模式図(a)と実験ハッチ内の写真(b)。

めに、偏芯誤差の小さい空気軸受(Canon AB-100R)を採用するとともに、重力の影響が少なくなるよう垂直軸配置で使用することにした。通常、シンクロtron放射光は水平偏光であるため、垂直軸ゴニオメータはあまり使用されないが、ヘリカルアンジュレータ光源の場合、円偏光放射光が放射されるため、垂直軸ゴニオメータを使用することに問題はない。

ヘリカルアンジュレータ光源の他の利点は、高調波が軸外に放射されるため、放射光の中心部だけをスリットにより取り出した場合、高調波をほとんど含まないエネルギー幅($\Delta E/E \sim 2\%$)の高フラックス放射光ビーム($\sim 10^{15}$ photons/s)を準単色光として利用できることである。したがって、ピンポイント構造計測システムでは、実験ハッチ内に直接水冷のチャネルカット Si(111)モノクロメータを設置し、オプションで準単色光も利用可能にしている。通常は、Si(111)モノクロメータにより、エネルギー幅($\Delta E/E \sim 0.02\%$)の単色光にして利用する。なお、使用可能な基本波のエネルギーは、アンジュレータ磁石間隔を変更することにより 8-17 keV の間で選択可能である。

・位相ゾーンプレートによる集光光学系

ピンポイント構造計測システムでは、集光ビーム形成のため、2種類の位相 ZP を設計導入した。作製は NTT-AT ナノファブリケーション(株)に依頼した。仕様を表 1 に示す。位相 ZP による集光は、最外周ゾーン幅で回折限界集光サイズ(最外周ゾーン幅の 1.22 倍)が決まるが、回折効率はゾーンの位相シフト量が半波長のとき最大となるため、硬 X 線領域で高い回折効率を得るためには、ゾーン幅と厚さの比(アスペクト比)の高いゾーンを形成する必要がある。一方、現状ではアスペクト比としては 10 程度が精密に加工できる限界であるため、回折効率を重視した ZP1 とサブ 100 nm のビーム形成を目的とした ZP2 の2種類の位相 ZP を作製し、目的に応じて使い分けることにした。ZP1 は BL40XU で使用できるエネルギー領域全域で 20%以上の高い回折効率を得られるよう、Ta ゾーン厚を 2.5 μm とした。ただ

し、この場合、加工が可能なアスペクト比の制約から最外周ゾーン幅は 250 nm となり、100 nm を切るビームサイズは実現不可能である。したがって、ZP1 はフラックスを重視する実験に使用する。一方、ZP2 は 100 nm を切るマイクロビームを実現するために最外周ゾーン幅を 75 nm に設定した。ZP2 は、Ta ゾーンの厚さが 750 nm と薄いため、エネルギー 8 keV の放射光に対しても 12 %の回折効率しか得られない。したがって、フラックスよりも空間分解能を重視する実験に利用する。

位相 ZP は集光 X 線(1次回折光)だけを取り出すための order sorting aperture (OSA)や試料観察用の光学顕微鏡(キーエンス VH-Z100)とともに 1 軸ステージ上に載っており、試料位置調整時には光軸上から試料を観察するためにステージが移動し、位相 ZP 光学系と光学顕微鏡を入れ替える仕組みになっている(図2)。この光学顕微鏡は作動距離 25 mm で、1000 倍の観察が可能であるため、数 μm 以内の精度でビーム集光位置に試料位置を調整することが可能である。また、このステージはリニアゲージを備え付けることにより、ステ

表1 2種類の位相 ZP の仕様。

	ZP1	ZP2
最外殻ゾーン幅 (nm)	250	75
ゾーン数	100	400
直径 (μm)	100	120
Ta 厚さ (μm)	2.5	0.8

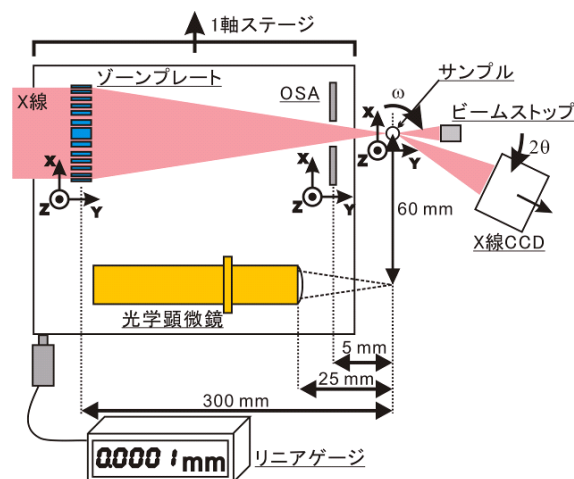


図2 ZP 集光光学系の模式図。

ージ入れ替えの再現性を 100 nm の精度で確保している。

・精密ゴニオメータシステム

精密ゴニオメータは、試料回転(ω)軸、検出器回転(2θ)軸、および、試料位置を調整するための XYZ ステージで構成されている(図2)。この中で、 ω 軸は集光ビームから外れないように回転する必要があるため、偏芯誤差の小さい($< \pm 100$ nm/ 360°)空気静圧軸受(キャノン AB-100R)を採用した精密回転ステージを新規に作製した。 ω 軸上には、試料位置を精密に調整するため、ステッピングモータ駆動の XYZ ステージに加え、静電容量センサを備えた位置分解能 1 nm のピエゾステージも設置可能になっている。一方、 2θ 軸は ω 軸ほど偏芯誤差に厳しい要求は必要ないが、重い X 線 CCD 検出器を設置するため、耐荷重に優れる市販の大型回転ステージ(フーバー model 480)を採用した。

検出器としては、単結晶回折用に X 線 CCD 検出器、粉末回折用に湾曲イメージングプレート(IP)検出器を使用することが可能である。X 線 CCD 検出器はリガク Saturn 724 を採用した。この CCD 検出器は、高感度($108e^-/\text{ピクセル}/\text{photon}$)、低ノイズ($16e^-/\text{ピクセル}$)な検出器であり、微弱な回折強度を効率良く測定するのに適している。口径は $72\text{ mm} \times 72\text{ mm}$ で、 2084×2084 ピクセルを持ち、カメラ長は 2θ アーム上に設置されているステージにより、 $30 \sim 135\text{ mm}$ の間で任意に設定できる。

一方、湾曲 IP 検出器は、カメラ半径 286.5 mm 、角度分解能 0.01° で $2\theta = 0 \sim 75^\circ$ の X 線回折測定が可能なカメラである。富士フィルム製の $200\text{ mm} \times 400\text{ mm}$ の IP (BAS-IP-MS 2040) を装着して利用する。データの読み取りはオフラインの読み取り装置(フルオロ・イメージアナライザ 富士フィルム FLA-7000)を使用する。

・集光ビームのサイズとフラックス

集光ビームの形成は、光学ハッチにある Kirkpatrick-Baez(KB)配置ミラーにより、試料位置より 8900 mm 上流にあるスリット位置に集光し、このスリット位置を仮想光源として利用している[図1(a)]。このスリットでビームを整形しない場合の仮想光源サイズは、 15 keV で、縦 $47\text{ }\mu\text{m}$ 、横 $188\text{ }\mu\text{m}$ 、 8 keV で、縦 $35\text{ }\mu\text{m}$ 、横 $59\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、この時の試料位置での光子フラックス密度(単色光)は、 15 keV と 8 keV で、それぞれ 7.9×10^6 、 $4.3 \times 10^5\text{ photons/s}/\mu\text{m}^2$ であった。集光ビームサイズを金 1000 メッシュによるナイフエッジスキャン法で評価した結果を図3と表2に示す。ZP1 では、 15 keV の放射光に対して、縦 $1.4\text{ }\mu\text{m}$ 、横 $2.9\text{ }\mu\text{m}$ 、ZP2 では、 8 keV で、縦 330 nm 、横 470 nm の集光ビームが得られている。集光ビームのは、それぞれ、 3.1×10^9 、 $1.9 \times 10^9\text{ photons/s}/\mu\text{m}^2$ であるため、集光により、それぞれ ZP1 では約 400 倍、ZP2 では約 4400 倍の明るくなっている。集光によるビームの発散角は、ZP1(15 keV) の場合、 0.019° 、ZP2(8 keV) の場合、 0.13° である。

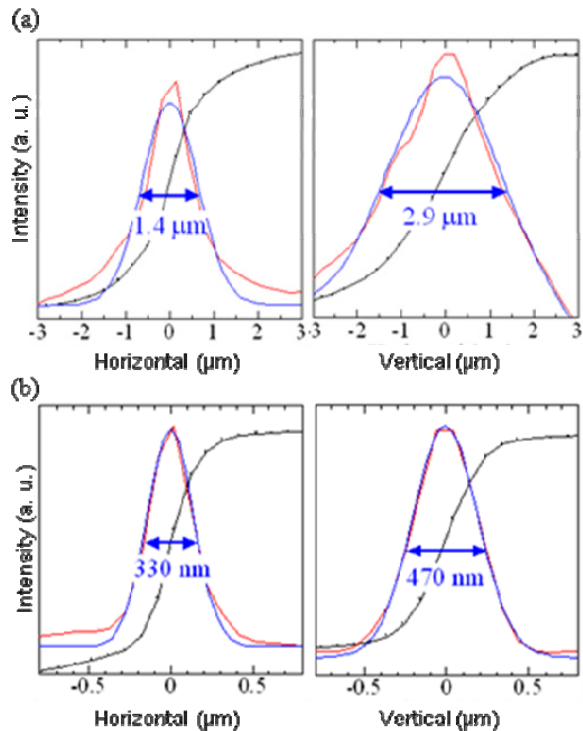


図3 集光ビームサイズを金 1000 メッシュによるナイフエッジスキャン法で評価した結果。

表2 得られたビーム集光性能。

	ZP1	ZP2
X線エネルギー (keV)	15	8
ビームサイズ, 垂直 × 水平 (μm)	1.4×2.9	0.33×0.47
光子フラックス (photons/sec)	1.25×10^{10}	2.92×10^8
光子フラックス密度 (photons/sec/ μm^2)	3.1×10^9	1.9×10^9
利得	400	4400

更に小さなビームを得るためには、フラックスは減少するが、仮想光源のサイズを小さくすることにより可能である。本システムでも、ZP2 による集光で、仮想光源サイズを $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ にすることにより、縦 79 nm, 横 87 nm のビームサイズを実現している。この場合、フラックスは 1.5×10^7 photons/s である。

・極短時間構造計測を可能にするレーザーポンプ放射光プローブシステム 原著論文 48, 58, 67

放射光は、その荷電粒子の加速機構のために短パルス性をもち、そのパルス幅は SPring-8 の場合、40–50 ps (FWHM)である。この短パルス性を利用したピコ秒時間スケールのX線ストロボ撮影をX線回折に応用した場合の概念図を図4に示す。放射光パルスに時間同期した短パルスレーザー(ポンプ光)が試料を照射し、時間が τ 経過後、放射光X線パルス(プローブ光)が試料上に到達し、その回折パターンを取得する。レーザーと放射光のパルス時間間隔 τ を変えることによって、X線回折パターンのスナップショットの時間変化を追うことができる。

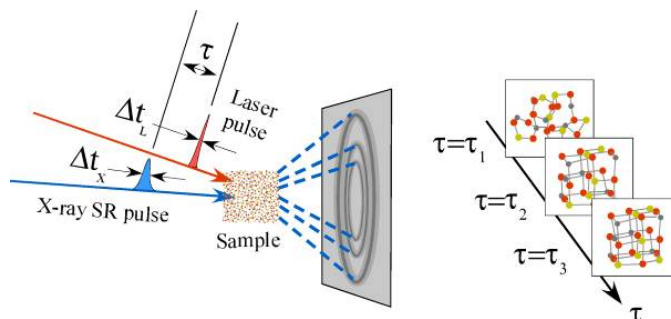


図4 ピコ秒時間スケールのX線ストロボ撮影をX線回折に応用した場合の概念図

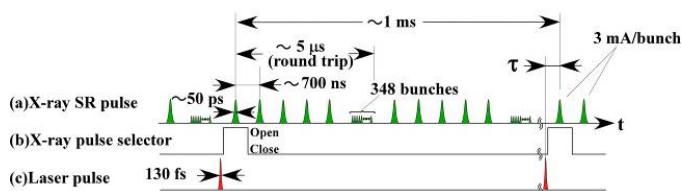


図5 放射光パルス、パルスセレクトター開口、レーザーパルスのタイミングチャート。

物質のインパルス光応答を調べるために、パルス幅が 130 fs (FWHM)のモードロックチタンサファイアレーザーを励起レーザーとして採用した。レーザーシステムは、再生増幅器を擁し、波長 800 nm, パルスエネルギー 1 mJ, 繰り返し 1 kHz の出力が得られる。このレーザーは、放射光蓄積リングの高周波加速空洞に信号を与える RF 基準信号に同期されている。放射光のパルス幅 40–50 ps を活かしたレーザーポンプ・放射光プローブ法を行うためには、放射光の時間幅より十分高い精度でこれらのパルスを時間同期させる必要がある。モードロックレーザーの場合、そのレーザー発振器の共振器長を制御することにより、外部信号と、数 ps 以上の精度で同期できる。レーザー発振器の繰り返しは、RF 基準信号の 1/6 の周波数の 84.76 MHz に設定している。再生増幅器からの出力タイミングは、蓄積リングの周回周波数 200 kHz を考慮して、その整数分の 1 になるようなタイミングで出力させている。これらのレーザーシステムは、X線照射室である実験ハッチのすぐ横に建てられたレーザー専用ブースに格納され、レーザービームを水平方向に迂回させることにより、放射線安全基準

を満たして実験ハッチに導入されている。

一方、放射光パルスの時間間隔をレーザーと同じ周期にするために、X線用メカニカル回転シャッターであるパルスセクターを設置した。また、切り出すX線のパルス強度を稼ぐために、図5に示すような孤立バンチ電流の大きなフィリングパターン(3 mA/bunch)を利用している。



図6 高精度トリガークロック遅延装置の写真。

・高精度遅延時間制御技術

放射光パルスに時間同期した短パルスレーザーが試料を照射し、時間が τ 経った後、放射光X線パルスが試料上に到達し、その回折パターンを取得する。レーザーと放射光のパルス時間間隔 τ を変えることによって、X線回折パターンのスナップショットの時間変化を追うことができる。一般に、レーザー光の遅延時間を制御する方法としては、並進ステージ上に載せたミラーやプリズムによって光の経路を迂回させて調整する光学遅延法がある

が、大きな遅延をつけようとする
と、光軸がずれ、X線との空間オーバーラップ条件を保持できなくなる恐れがある。そこで、我々は、レーザーへの高周波トリガー信号の遅延を、その位相を変えることにより、時間を変える方式を採用した。特に、位相を 2π 以上でも連続して変える方式を開発し(特許取得)、本プロジェクトにて製品化を行った。図6は、(株)キャンボックスと製品化を行った高精度トリガークロック遅延装置である。レーザー共振器への84.76 MHzの信号に加えて、再生増幅器への繰り返し周波数1 kHzのトリガー信号も出力できる。この装置の最大の特徴は、時間精度が、遅延量に依存しないてほぼ一定であることである。SPRing-8の基準信号発生器の時間のずれが、一日あたり 10^{-8} 以下であるので、1 msの遅延をつけたとしても、100 fs以下のずれしか起こらないことになる。

この装置を用いたレーザーポンプ・放射光プローブ実験での実際の遅延精度を調べるため、GaAs単結晶における高速格子膨脹に対して、時間分解X線回折測定を行い、19.7 ps (FWHM) という遅延精度を得た。図7は、

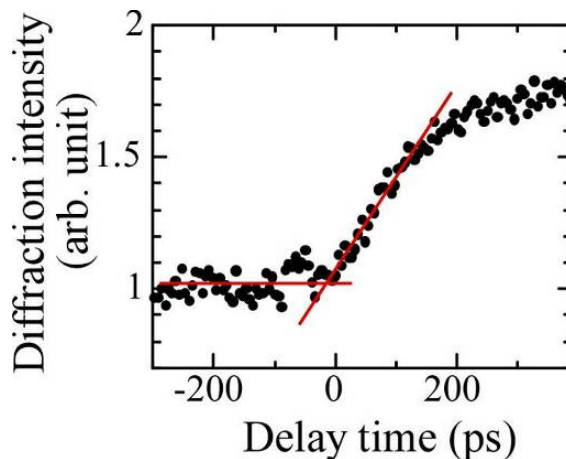


図7 遅延時間原点の決定方法。

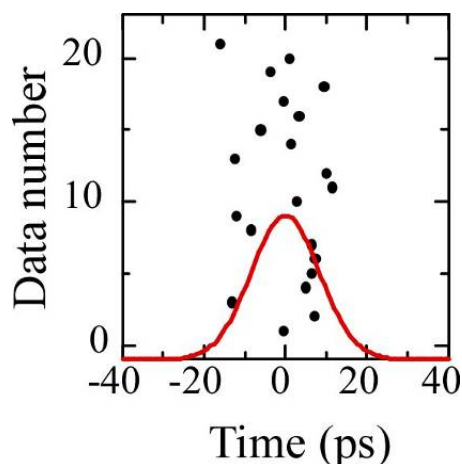


図8 遅延時間原点の決定精度。

GaAs 単結晶の(400)面からのブラッグ反射強度を、あるオフセット角にて、時間分解測定したものである。レーザー照射により 200 ps 程度で格子膨張が起こるため、ブラッグピークから低角側にシフトさせておくと、この図のように急激な回折強度の増大を観測することができる。この強度変化の開始時刻を 21 回測定し、分布を示したのが図8である。これは、実際の遅延精度が SPring-8 の放射光のパルス幅 40–50 ps より十分小さい幅であることを示している。

・不可逆測定用試料回転試料台

一般に、X線シングルスショットで得られる回折強度が小さい場合、繰り返し測定が必要になる。相変化の多くは、ある刺激に対して一方向に反応が進むものが少なくない。そのため、試料回転ステージを製作し、測定回ごとに、いつも新しい試料面が現れるような装置を開発・整備した。レーザーの繰り返し周波数 1 kHz に対応させるため、試料ステージの回転速度と試料上のレーザービーム径の関係が $v \times f \times s$ を満たすように最適化した。ここで、 v , f , s はそれぞれ試料の移動速度(m/s), 繰り返し周波数(Hz), レーザーのビーム径(m)である。シャフトの軸ブレが小さいスピンドルモーターを採用し、回転している間、非平行に入射するX線とレーザー光の試料上での空間オーバーラップが崩れないようにした。試料表面方向への照射位置のずれは、 $< \pm 2 \mu\text{m}$ の精度で制御されている。

・DVD 光記録材料相変化過程の時間分解X線回折への適応

DVD ビデオレコーダーやパソコン用データレコーダーに広く普及が進んでいる書き換え可能な相変化光ディスクである DVD-RAM や DVD-RW 等は、Ge-Sb-Te 系や Ag-In-Sb-Te 系のカルコゲン材料で構成されるメモリ薄膜層にサブミクロンサイズの微小スポットに絞り込んだレーザー照射を行うことで、メモリ薄膜内部の原子結合状態(物質相)を局所的かつ可逆的に変化させ、その際に生じる状態間の反射率差を利用して情報の記録再生、書き換えを行なっている。記録を行う場合は、結晶相であるメモリ薄膜層に強いレーザー光を瞬時照射することにより、照射部において、薄膜材料の原子配列が大きく乱れる液体状態を瞬間的に経由し、そこから超急冷されることにより液体の乱れた状態が室温で凍結されアモルファス相になる現象を利用する。記録状態の再生は、アモルファス相が結晶化しない程度のパワーでレーザーを照射し、照射部からの反射光強度の変化を検出することにより行う。また、消去は、アモルファス相が融解しないパワーでレーザーを照射し、原子を再配列させることでメモリ薄膜層を結晶化することにより行われる。この結晶→液体→アモルファス→結晶の相変化のサイクルを繰り返すことにより、書き換え可能な DVD-RAM は動作している。Ge₂Sb₂Te₅ では相変化速度が 20 ナノ秒と短く、しかもアモルファス相は室温では数十年以上も安定であるという優れたメモリ特性を有することからこれら書き換え可能な相変化光ディスク DVD-RAM の基本材料として使われてきた。ところが、その速度とくに消去速度を支配する因子は多くの研究が報告されているにもかかわらず、まだ結論が得られていないのが現状である。

そこで、われわれは「反応現象の X 線ピンポイント構造計測」の最重要テーマとして、相変化光ディスク材料の消去プロセスに対応するアモルファス-結晶相変化過程を直接観測することを掲げ、取り組んできた。以下に、その現状を報告する。

・DVD 光記録材料研究に最適化したピンポイント構造計測装置

DVD 光記録材料のデータ消去過程に対応する、アモルファス相から結晶相への相変化を時間分解X線回折法により調べるために最適化したピンポイント構造計測装置を図9に示す。検出器として湾曲 IP を使用し、X 線のビームサイズ $3 \mu\text{m}$, 時間分解能 40 ps, 繰り返し測定の周波数 1kHz での時分割X線回折測定を実現した。フェムト秒レーザービームは、焦点距離 40 mm のレンズを用いて、約 $30 \mu\text{m}$ に絞った。これにより、試料 1 枚あたり 180 万回分の繰り返し積算測定が 30 分程度で可能になった。表3には、マイクロビームを使用せず、5 Hz の繰り返しでのデータ取得した以前の測定と比較したパラメータを示す。

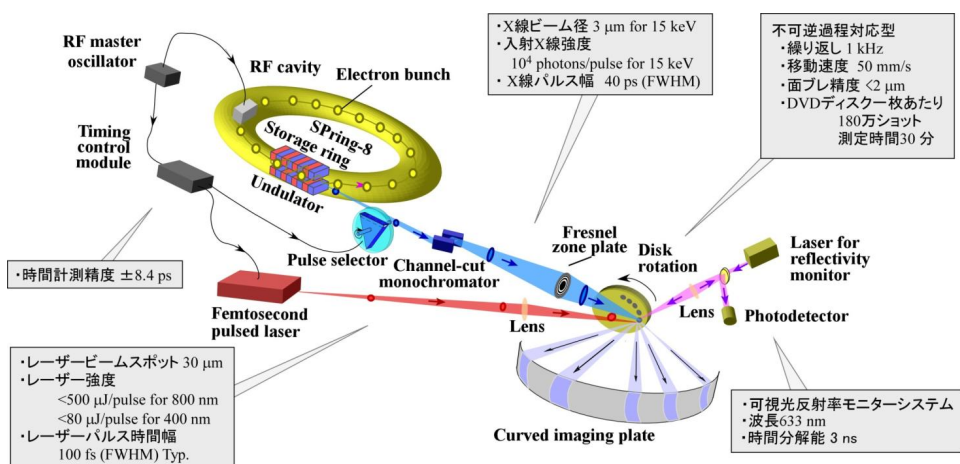


図9 DVD 光記録材料のデータ消去過程に対応する、アモルファス相から結晶相への相変化を時間分解X線回折法により調べるために最適化したピンポイント構造計測装置。

表3 時間分解X線回折システムのパラメータ比較。

繰り返し (Hz)	回転速度 (m/s)	レーザービーム サイズ (μm)	X線ビーム サイズ (μm)	ディスク 1 枚当たり の繰り返し積算数
1×10^3	8×10^{-2}	30	3	1.8×10^6
5	5×10^{-3}	300	50	3×10^4

また、本装置には、試料の可視光の反射率の時間変化を、オンラインモニターできる装置を取り付けた。DVD 材料測定での光学反射率同時計測システムを図 10 に示す。表面方向から、励起用レーザーを、小さいスポット径を達成するために比較的短い焦点距離のレンズで導入しているため、表面側には別の光学系を設置できない。そこで、この図のように、He-Ne レーザーを試料の裏面から導入し、透明な試料基板(合成石英板)を通して、試料裏面の反射率をフォトダイオードで観測できるようにした。反射強度は、ビームスプリッターを通して、応答時間が約 10 ns のフォトダイオードにて検出され、その信号はデジタルオシロスコープで積算できるようになっている。

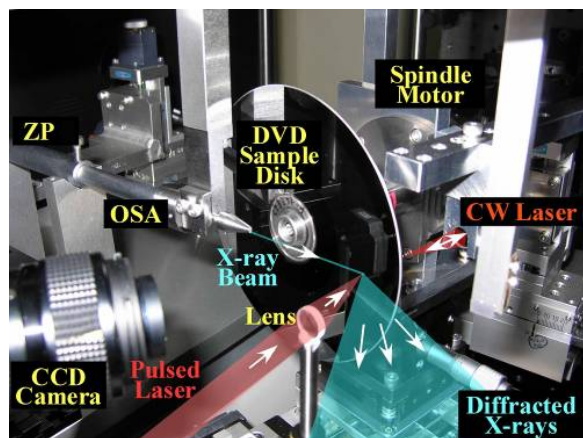


図10 DVD 材料測定での光学反射率同時計測システム。

•DVD 光記録材料相変化過程の時間分解X線回折

DVD 光記録材料の試料は、石英ガラス基板(直径 120 mm, 厚さ 0.6 mm)にスパッタ法で相変化光ディスクの代表的な母体材料である $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ を製膜し、その上に 2 nm 厚の $\text{ZnS}(80 \text{ mol } \%)$ - $\text{SiO}_2(20 \text{ mol } \%)$ のキャップ層を製膜したものを使用した。相変化膜の厚さは、

回折強度を稼ぐために、アモルファス層が安定して存在できる最大の厚さである 300 nm とした。この厚さは、実際の相変化光ディスクでの膜厚と比較すると 10 倍程度厚くなっている。このため、30 μm に絞ったフェムト秒レーザービームによる結晶化について最適条件を探索した。図 11 に回転試料台に試料ディスクを取り付け、最適条件でフェムト秒レーザーパルスを照射した後の GST ディスク表面の写真を示す。結晶化にともなって反射率強度が高くなることを反映して、レーザー照射位置が明るいマークとして観察される。また、照射マークは整然と並んでおり、回転試料台が高精度に制御されていることが分かる。

図 12 には、光学反射率同時計測システムで測定した反射率の時間変化を示す。170 ns 付近で急に反射率が増加していることが分かる。この測定により、ポンププローブ測定を行う遅延時間を決めることができる。

図 13 に測定例として、遅延時間 τ が、(a) $\tau = 225$ ns と (b) $\tau < 0$ ns の X 線回折パターンのスナップショットを示す。比較のため、マイクロビームを使用せず、5 Hz の繰り返しでのデータ取得した以前の測定結果を (c) と (d) に示す。積算回数が増えていることにより、明らかに以前のデータと比較して S/N 比が向上していることが分かる。これにより、以前のデータでは測定できていなかった高角のブラッグピーク[図 13(a)]や $2\theta = 16^\circ$ や 26° 付近に見られるブロードなアモルファスピークが計測可能になった。詳細な解析は現在進行中であるが、 $\tau < 100$ ns ではほとんど同じアモルファスのプロファイルが観測され、アモルファス相から結晶相へ中間相を経ることなく相変化していることが示唆されている。

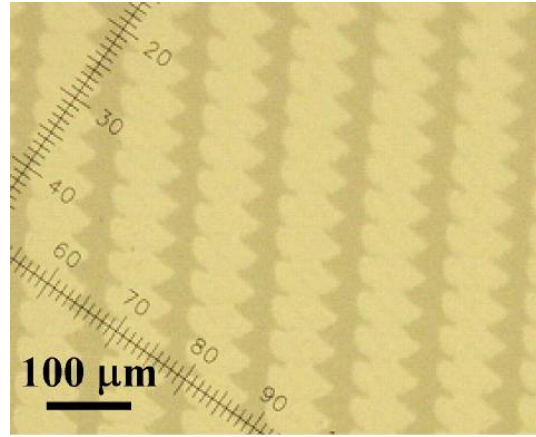


図 11 回転試料台に試料ディスクを取り付け、最適条件でフェムト秒レーザーパルスを照射した後の GST ディスク表面の写真。

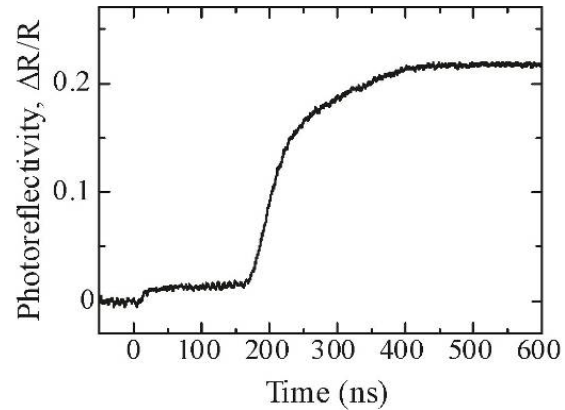


図 12 光学反射率同時計測システムで測定した反射率の時間変化。

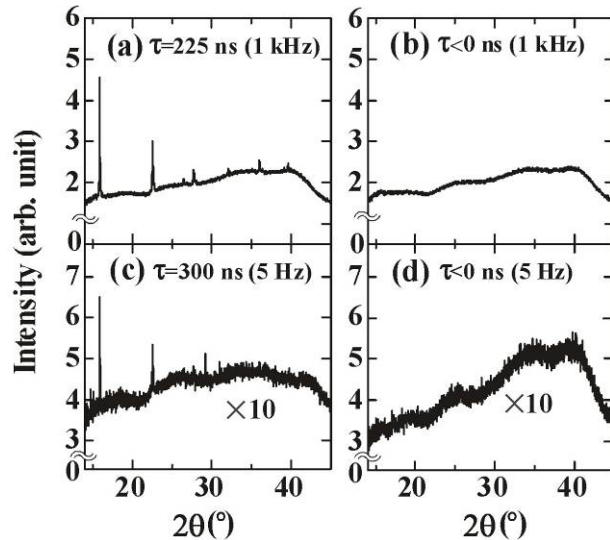


図 13 遅延時間 τ が、(a) $\tau = 225$ ns と (b) $\tau < 0$ ns の X 線回折パターンのスナップショット。比較のため、マイクロビームを使用せず、5 Hz の繰り返しでのデータ取得した以前の測定結果を (c) と (d) に示す。

(2)研究成果の今後期待される効果

開発を行った X 線ピンポイント構造計測装置は、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ものであり、かつ、放射光の光源特性を活かした構造科学の究極の形を目指すものである。

SPring-8 などの第 3 世代放射光源の出現により、これまで不可能であったさまざまな測定が可能になっている。しかし、これまでは第 3 世代放射光源の 1 つの特徴である高フラックスを利用して、市販の実験装置では測定ができなかった微小、微量試料からの非常に弱い信号を検出することに主眼が置かれてきた。今後は、放射光の特徴を最大限に活用すべく、本プロジェクトで開発したナノビーム形成と時分割測定技術が、放射光を利用して行われるさまざまな材料分析技術に適応されていくことが期待される。

4. 2 電荷ダイナミクスと格子ダイナミクスとの同時測定 (JASRIグループ)

(1)研究実施内容及び成果 原著論文 60, 70

光誘起効果は、基礎科学および応用科学の観点から精力的に研究されている。これは、光誘起現象がメモリーやスイッチング機能として利用可能であるからである。極端な場合には、光励起よりマクロな相転移が誘起されることがある。これは、光誘起相転移と呼ばれている。たとえば、Co-Fe シアノ錯体は、低温で光励起を行うことにより、強磁性が発現する。その後の研究により、この強磁性は光誘起構造相転移によるものであることが確認された。光励起の重要な点は、励起光子のエネルギーを変えることにより光励起直後の電子配置を自由に選択できることである。これは、最終的な準安定構造を選択できることを示唆する。さらに、熱的な過程では到達できない“隠れた”相へ到達できる可能もある。

フェムト秒時間分解分光は、これまで、“隠れた”相の探索や光誘起相転移の機構解明に関して強力な実験ツールであった。その後、Collet らは、放射光 X 線パルスを利用して、TTF-CA におけるピコ秒時間分解回折を実現した。これにより、時間分解回折も実験ツールに加えられることになった。時間分解回折は、格子の対称性や格子定数を直接プローブする。この技術を用いることにより、マクロでコヒーレントな光誘起相転移と局所的な光誘起欠損等を明確に区別することができる。しかしながら、時間分解回折と時間分解分光との間には、未解決な問題が横たわっている。例えば、TTF-CA の相転移時間は、時間分解回折では 500 ps と評価されたが、時間分解分光では 2 ps と評価されていた。こうした食い違いは、レーザーによる励起条件の違い、または、それぞれのプローブが観測している実態が異なるためであると考えられる。こうした問題を解決するために、SPring-8 の BL40XU ビームラインにおいて、(1)ピコ秒時間分解回折と(2)フェムト秒時間分解吸収の同時測定を行った。これにより、電荷ダイナミクスと格子ダイナミクスとの関係をあいまいさなく解明できる。

測定した試料は、ITO 透明電極上に成長させた $\text{Na}_{0.77}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90} \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}$ (NCF90) 薄膜および

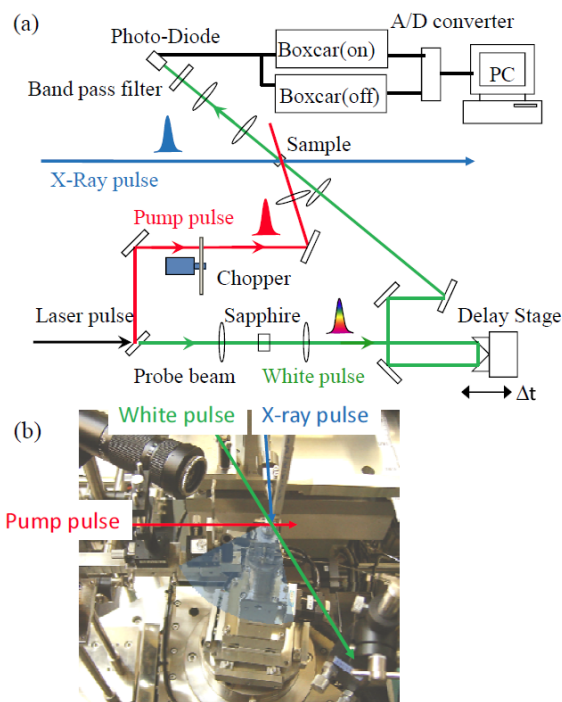


図 14 (a) 同時計測システムのブロック図。(b) 試料周辺の写真。

$\text{Na}_{0.16}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.71} \cdot 3.8\text{H}_2\text{O}$ (NCF71) 薄膜である。基盤はガラス板(厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$, 面積 $18\text{ mm} \times 18\text{ mm}$)である。SEM 観察により, 薄膜は 100 nm 角の微量結晶から構成されていること確かめた。これらの物質は, 面心立方格子に属する。格子定数は NCF90 が $9.9512(3)\text{ \AA}$ で, NCF71 が $10.3020(4)\text{ \AA}$ である。室温での電子配置は, NCF71 薄膜が $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ で, NCF90 薄膜が $\text{Co}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ である。吸収端付近を光励起すると Co と Fe との間で電荷移動が起こり, 二つの電子配置が局所的に交換する。室温とそれ以上では, いずれの薄膜も温度誘起相転移も光誘起相転移も起こさない。

ピコ秒時間分解回折とフェムト秒時間分解吸収の同時測定(図 14)は SPring-8 の BL40XU ビームラインで行った。まず, アンジュレータからの強い X 線パルス(波長 $1.03350(1)\text{ \AA}$, 幅 40 ps , 繰り返し 948.98 Hz)を格子ダイナミクスのプローブとした。X 線を二重湾曲ミラー, パルスセクター, チャンネルカットモノクロメーターを通じて薄膜試料に照射させ, 湾曲イメージングプレート(IP)で回折パターンを測定した。露光時間は7時間であり, IP 全体のデータを使って一次元回折パターンを計算した。X 線照射や励起光照射による試料劣化を避けるために, 30 秒 ごとに試料位置を $20\text{ }\mu\text{m}$ 移動した。

次に, チタンサファオアイアレーザーと再生増幅器によって生成されたレーザーパルス(波長 800 nm , 幅 130 fs , 繰り返し 948.98 Hz)を, ゴニオステージ隣接して垂直に立てられた光学ベンチに導いた。そして, 光学ベンチ上で, レーザーパルスを励起光パルスとプローブビームに分けた。励起光の強度は, $8.4\text{--}8.9\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であった。励起光パルスと X 線パルスのタイミングは 19.7 ps の精確さで制御可能である。他方, プローブビームをサファイア基盤に照射し, 自己位相変調により白色パルスを発生させた。白色パルスは, 試料とバンドパスフィルターを通過して, PIN フォトダイオードに入射させた。過渡吸収を測定する際には, 励起光の繰り返しを 474.49 Hz に半減し, 励起光ある/なし条件を交互に実現した。差分吸収は, 励起光のある/なしの白色パルスの強度より, 遅延時間の関数として計算・表示した。過渡吸収実験は, 各 X 線回折実験の直前にを行い, 実験誤差の範囲で変化がないことを確認した。

図 15 は, 422 回折線付近を拡大した時間分解回折パターンである。NCF90 薄膜ではピークがわずかに低角側にシフトするのに対して, NCF71 薄膜ではピークは高角側にシフトした。格子定数を正確に評価するために, 10 度から 70 度までの回折パターン全体に対して Rietveld 解析を行った。結果を図 16 の上段に示す。

1.55 eV における光励起は, それぞれの薄膜の電子配置を局所的に反転させる。図 16 の挿入図は, 遅延時間 600 ps における差分吸収スペクトルである。図中の

負の信号は, 反転状態形成による吸収飽和効果によるものである。一般的に, 光励起状態の寿命は 1 ps 程度である。しかしながら, 本物質では, 反転状態が 1 ns 程度と極めて長い。こうした長寿命化は光励起により, 電子格子相互作用を通じて, 準安定相が形成されたためであると考えられる。実際, NCF90 薄膜の格子定数は, NCF71 薄膜の格子定数より小さい。これは, 低スピン Co^{3+} のイオン半径が高スピン Co^{2+} のイオン半径より小さいためである。

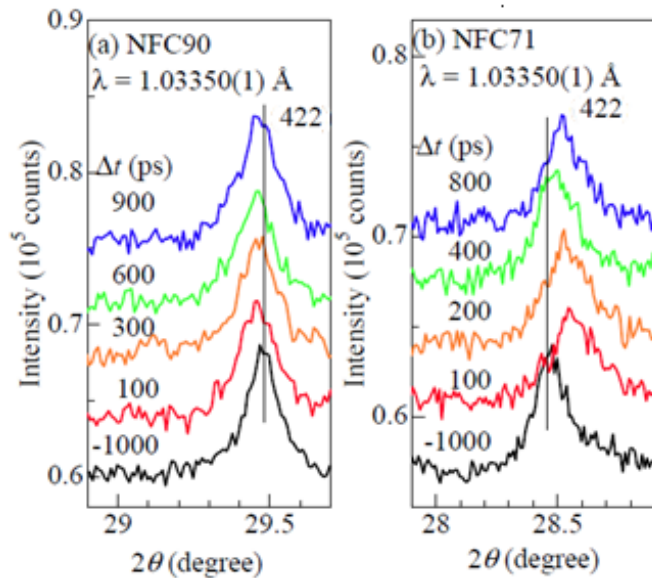


図 15 422 回折線付近を拡大した時間分解回折パターン。

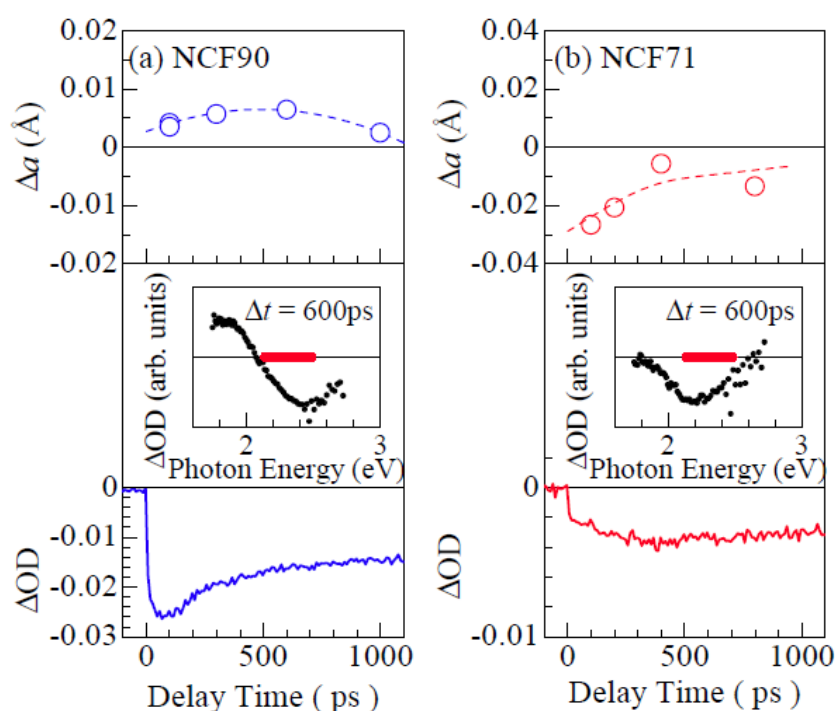


図 16 遅延時間に対する格子定数の変化 Δa と差分吸収変化 ΔOD 。

NCF90 薄膜では、反転状態がわずかに体積膨張を誘起する。この体積膨張は Co^{2+} の大きなイオン半径と整合するが、温度上昇効果もきちんと考慮されなければならない。他方、NCF71 薄膜では、反転状態が体積収縮を誘起する。この体積収縮は Co^{3+} の大きなイオン半径と整合するとともに、温度効果では説明することはできない。われわれは、この均一な光励起による体積収縮を、隠れた準安定相への光誘起相転移と解釈している。

(2)研究成果の今後期待される効果

本プロジェクトによって開発された(1)ピコ秒時間分解回折と(2)フェムト秒時間分解吸収の同時測定システムを利用することにより、電荷ダイナミクスと格子ダイナミクスとの関係をあいまいさのない形で解明できる。特に、本システムでは、40 ps の時間分解能で 1 %以下の格子定数の変化を測定することが可能である。光励起による電荷移動とマクロな格子変形との関連を明らかにすることができれば、光誘起相転移を深く理解することができ、その効率や速度を高める指針が得られるはずである。特に、光誘起相転移現象は、CD や DVD といった実用デバイスで利用されており、本システムはその性能向上に貢献するものと期待される。

4. 3 粉末試料一粒からの結晶構造解析 (JASRIグループ)

(1)研究実施内容及び成果 原著論文 61, 68

放射光による粉末 X 線構造解析は、合成初期の機能性物質の多くが粉末や多結晶体であることから急速に進歩しており、現在では結晶および分子の構造を知るために欠かせない手法の 1 つになっている。しかし、粉末試料からの未知構造決定には、スペクトルデータが 1 次元に縮退されたことによる構造モデルの任意性の高さなどのため、単結晶構造解析に比べて困難な点が多い。そのため、遺伝子的アルゴリズムのような高度な技術を駆使した解析法の開発が、研究者によって精力的に行われている。一方、放射光の高輝度・低エミッタンスという特色を生かせば、粉末試料中の結晶一粒を用いて単結晶構造解析が可能となり、これらの問題が解消される。すでに、一部の放射光施設では、ミクロンサイズの結晶からの構造解析への取り組みも始まっている。本プロジェクトでは、サブミクロンサイズの

粉末試料一粒を単結晶試料として用いて、ピンポイント構造計測装置により回折データを計測し、構造解析に成功した。この研究開発においては、サブミクロンサイズの試料が持つ (1)微弱な回折強度の高精度な測定、(2)目視確認が困難な試料の回折計への正確なマウントと測定中の高精度な試料位置保持、(3)サブミクロンスケールでの確実な試料マニピュレーション手法の確立、の3点が克服すべき主要な技術開発の課題であった。(1)についてはゾーンプレート集光光学系により放射光 X 線を集光し、フラックス密度を向上させ、(2)については、 $\pm 100 \text{ nm}/360^\circ$ という回転精度を可能にするゴニオメータを用いてこれらの課題を解決した。以下に、測定法の概要と、それを用いて行ったサブミクロンサイズの BaTiO₃ 粉末粒子一粒からの構造解析について報告する。

・微小結晶構造解析用に最適化されたピンポイント構造計測装置

図17に微小結晶構造解析用に最適化されたピンポイント構造計測装置の写真を示す。構造解析用には $E = 15 \text{ keV}$ ($\lambda \approx 0.83 \text{ \AA}$) の X 線において 26%の集光効率を持つようなゾーンプレートZP1を使用する。これにより、 $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ の X 線ビームを垂直方向 $1.4 \mu\text{m}$ 、水平方向 $2.9 \mu\text{m}$ に集光でき、集光 X 線のフラックス密度は、集光前に比べて約 400 倍になっている。本装置は ω 軸と 2θ 軸を持った回折計であり、測定は ω 軸の振動写真法にて行われる。測定中には $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の集光 X 線をサブミクロンサ



図 17 微小結晶構造解析用に最適化されたピンポイント構造計測装置の写真。

イズの試料に常に照射しておく必要があるため、 ω 軸に偏芯誤差が $\pm 100 \text{ nm}/360^\circ$ のエアベアリングステージを使用している。

粉末試料は太さ数 μm のガラスファイバーの先端に取り付け、その先端を光学顕微鏡で観察しながらセンタリングしている。センタリングの位置精度を上げるため、 5 nm ステップで動作可能な XYZ ステージを試料の位置決めステージとして使用している。

本装置は構造解析用に X 線 CCD 検出器(リガク Saturn724)を使用している。CCD 検出器のメリットは、読み取り速度の速さのほかに、駆動部分が無いため、イメージングプレートのような読み取り時の振動が起らないことである。検出面は $72 \times 72 \text{ mm}$ で、ピクセルサイズは 2080×2080 ピクセルである。また、カメラ長は $30 \sim 135 \text{ mm}$ まで任意に変えることができる。集光 X 線は 0.019° の角度発散を持つが、この角度発散による回折 X 線の広がりとはカメラ長が最長の時でも $45 \mu\text{m}$ 程度である。これは、CCD 検出器の画素とほぼ同等であるため、角度分解能に与える影響は非常に小さい。

・BaTiO₃ 粉末粒子一粒の構造解析

BaTiO₃ は非常に良く知られた誘電体であり、粒径が小さくなるとともに格子定数が変化し、晶系が正方晶から立方晶へと変化するサイズ効果があることも知られている。サイズ効果の研究では、粒径の違いによる構造評価が粉末回折により行われている。しかし、多数の粒子を測定する粉末回折測定では、粒径を完全に同じにすることは不可能であり、異なった粒径の粒子からの平均構造を見ていることになる。また、立方晶に近い構造になるにつれて、例えば 100 反射と 001 反射の 2θ 位置は近づき、粒径の減少によるピーク幅のブ

ロードニングも顕著になるため、ピーク分離が困難になる。これに対して、単結晶である粉末粒子一粒を測定することが出来れば、異なる粒径の粒子を測定する可能性はなくなり、異なる位置に回折ピークが出現するため、ピーク分離の問題も解消される。

今回、サブミクロンサイズの BaTiO_3 粒子の構造解析をピンポイント構造計測装置により行い、得られた粉末粒子一粒からの構造解析結果と粉末回折測定の結果を比較することにより、サブミクロンサイズの試料を測定する回折計としての性能評価を行った。

試料はサブミクロンサイズの BaTiO_3 粉末試料から数粒をガラスファイバーの先端に光学顕微鏡下で取り付けた。X 線回折測定後に行った SEM による観察で、先端の 2 箇所数個の粒子が接着されており、大きな粒子一粒のサイズはおよそ $600 \times 600 \times 300 \text{ nm}$ であることが確認された (図 18(a))。

回折強度測定条件は $\Delta \omega = 1^\circ$ 、露光時間 15 秒で $\omega_{\text{total}} = 180^\circ$ の測定を 2 回行い、回折強度を平均化した ($R_{\text{int}} = 0.0940$)。360 枚の回折イメージの測定に要した時間は 180 分であった。

図 18(b) から回折イメージは粉末パターンではなく複数の単結晶からのブラッグ反射の重ね合わせになっていることが分かる。この中から単結晶一粒からの回折強度情報を抽出することにより回折強度データを得た。格子定数の精密化から、今回の結晶は正方晶であった。

構造決定は初期構造の情報無しで行われ、また、構造の精密化では、バリウム原子の温度因子を異方性に行うことが出来ている。最終的な信頼度因子は $R_1 = 5.24\%$ であった。得られた構造を図 18(c) に、決定した原子座標と温度因子を表 4 に示す。

表 4 決定した BaTiO_3 粒子の原子座標と温度因子。

	x	y	z	$U_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
Ba	0	0	0	0.0073(10)
Ti	0.5	0.5	0.476(5)	0.005(2)
O(1)	0.5	0.5	0.043(13)	0.005(8)
O(2)	0	0.5	0.533(13)	0.007(6)

また、粉末粒子一粒の解析から得られた格子定数を報告されている粉末回折測定から得られた結果と比較すると、表 5 のように非常に良い一致をしている。

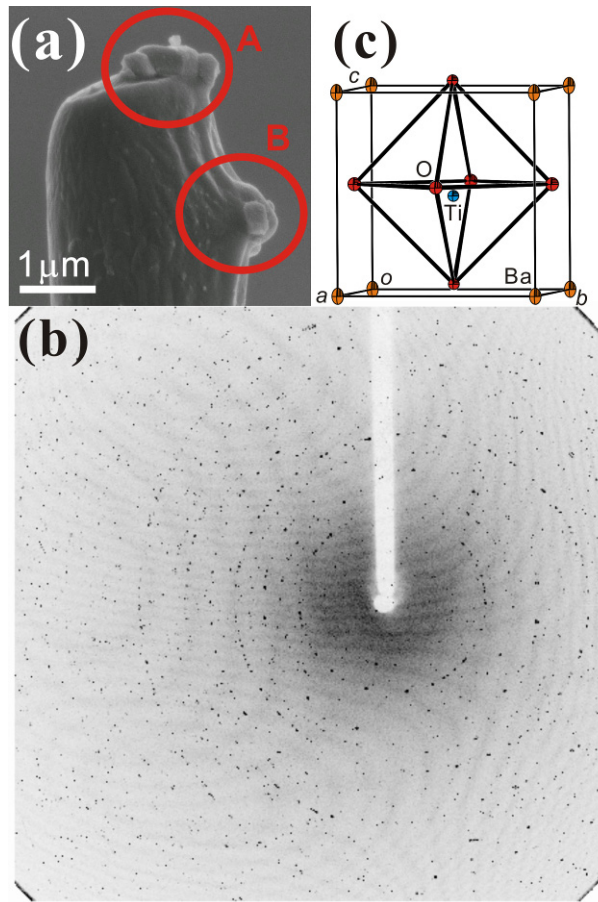


図 18 (a) 測定した BaTiO_3 試料の SEM 像、(b) 得られた回折像と (c) 最終構造の ORTEP 図。(a) の A, B 位置に数粒の粒子が接着されている。(b) の回折イメージは測定した 360 枚のイメージを 1 枚に重ね合わせている。水平方向の測定範囲は $-30 \sim 60^\circ$ である。

表 5 BaTiO₃ 粒子の粒径と格子定数の比較。

	粉末回折1	粉末回折2	ピンポイント構造計測
粒径 (nm)	400	430	600 × 600 × 300
a (Å)	3.9950(1)	3.99900(8)	3.9905(13)
c (Å)	4.0340(1)	4.03265(9)	4.0412(14)

この結果は本装置がサブミクロンサイズの粒子一粒から構造を解析できる性能を持っていることを証明している。また、露光時間が 15 秒と短時間なこと、図 18(b)のように比較的高角まで回折ピークが得られていることの 2 点は、さらに小さな粒子からの構造解析が可能であることも示唆している。実際、BaTiO₃ やその他の化合物に対して、さらに小さな粉末(粒径 100~200 nm φ)からの構造解析に成功している。

(2)研究成果の今後期待される効果

本開発により、単結晶作成というハードルが下がり、これまで十分な大きさの単結晶が得られなかった系をはじめ、単相分離が困難な粉末試料からも、たった一粒を取り出して測定するだけで構造を決定できるようになった。また、結晶のサイズに影響される機能の系統的な研究(たとえば今回測定した BaTiO₃ のサイズ効果)や、可視光と X 線の進入長の違いが問題となるような光反応の研究においても 1 μm 以下の試料を利用できるメリットは非常に大きい。

現状では、粉末粒子一粒を取り出すためのマニピュレーション手法の確立が最後の課題として残っているため、複数の粉末粒子の測定データの中から一粒の構造を解析するにとどまっている。現在、マニピュレーションに関する技術開発も進めており、手法確立によって測定粒子と機能や構造を 1:1 で結びつけることが容易に出来るようになれば、粉末や単結晶という境界がなくなり、多くの試料に対してピンポイント構造計測による粉末粒子一粒からの構造解析という強力な手法が適用できるようになると確信している。

4. 4 DVD 相変化メカニズムの解明(理研グループ、JASRIグループ)

(1)研究実施内容及び成果 原著論文 47

書き換え可能な相変化光ディスク Digital Versatile Disc-Random Access Memory : DVD-RAM は大容量のデータ記録媒体としてデジタル全盛の現代には欠かせないメモリ媒体であり、DVD ビデオレコーダーにパソコン用データレコーダーにと広く普及が進んでいる。結晶相-アモルファス(非晶質)相間の可逆的高速相変化を高密度光メモリに応用しようという研究は 1960 年代末の Ovshinsky の論文に端を発するが、材料組成に起因する書き換え速度や繰り返し回数等の課題が実用化を妨げてきた。書き換え可能な相変化光ディスクの開発が新たな段階に入ったのは 1987 年、Ge₂Sb₂Te₅ 材料の優れた書き換え性能が山田らにより初めて報告されたことによる。以降、材料組成やディスク構成の最適化等、研究開発は急速に進み、2000 年には 4.7GB 容量の DVD-RAM へと結実した。

DVD-RAM や DVD-RW 等の相変化光ディスクでは、この Ge-Sb-Te 系や Ag-In-Sb-Te 系材料で構成されるメモリ薄膜層にサブミクロンサイズの微小スポットに絞り込んだレーザー照射を行うことで、メモリ薄膜内部の原子結合状態(物質相)を局所的かつ可逆的に変化させ、その際に生じる状態間の反射率差を利用して情報の記録再生、書き換えを行なっている。記録を行う場合は、結晶相であるメモリ薄膜層に強いレーザー光を瞬時照射することにより、照射部において、薄膜材料の原子配列が大きく乱れる液体状態を瞬間的に経由し、そこから超急冷されることにより液体の乱れた状態が室温で凍結されアモルファス相になる現象を利用する。記録状態の再生は、アモルファス相が結晶化しない程度のパワーでレーザーを照射し、照射部からの反射光強度の変化を検出することにより行う。また、消去は、アモルファス相が融解しないパワーでレーザーを照射し、原子を再配列させることでメモリ薄膜層を結晶化することにより行われる。この結晶→液体→アモルファス→結晶の相

変化のサイクルを繰り返すことにより、書き換え可能な DVD-RAM は動作している。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ や $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ では相変化速度が 20 ナノ秒と短く、しかもアモルファス相は室温では数十年以上も安定であるという優れたメモリ特性を有することからこれら書き換え可能な相変化光ディスク DVD-RAM の基本材料として使われてきた。ところが、その速度とくに消去速度を支配する因子は多くの研究が報告されているにもかかわらず、原子レベルではまだ結論が得られていない。ましてや、原子の並びが変化する瞬間を直接観測した例は報告がなかった。

そこで、われわれは SPring-8 を利用し、相変化光ディスク材料の消去プロセスに対応するアモルファス-結晶相変化過程を直接観測するために、時分割 X 線回折測定と光学反射率測定が同時に行える装置を開発した。以下に、本装置により測定を行った結果、相変化光ディスクの代表的な母体材料である $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ と $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ で、相変化直後の結晶成長過程が異なることを見いだした結果について報告する。

相変化光ディスク材料の結晶化過程を解明するためには、(i)結晶化と光学反射率の変化と関係、および、(ii)結晶化の振る舞い、の両方を調べる必要がある。そのため、われわれは、SPring-8 BL40XU に最速 40 ピコ秒の物質構造の時間変化を観測できる X 線ピンポイント構造計測システムを開発してきた。この装置では、SPring-8 放射光のパルス性(パルスの半値全幅～40 ピコ秒)を利用して、フェムト秒パルスレーザー照射と X 線回折測定をピコ秒の精度で同期して行うことが可能である。本装置を使用し、(i)の測定を行うために、高速な X 線検出器であるアバランシュフォトダイオード (avalanche photodiode; APD) とマルチチャンネルスケーラー (multi-channel scaler; MCS) を使い、3.2 ns の時間分解能で回折ピーク強度の時間変化を測定する方法 (APD/MCS 法) (図 19(a)左) と光学反射率の同時測定を行った、一方、(ii)の測定ために、レーザーポンプ-放射光プローブ法により、湾曲イメージングプレート (imaging plate; IP) を使い、レーザー照射からの遅延時間を設定して回折パターンを 40 ps のスナップショットを記録した(図 19(a)右)。ここで、相変化光ディスク材料のレーザー照射による結晶化に対して繰り返し測定を行うため、測定試料位置をワンショット(0.2 秒間隔に設定)毎に回転移動させ常に新しいアモルファス層が測

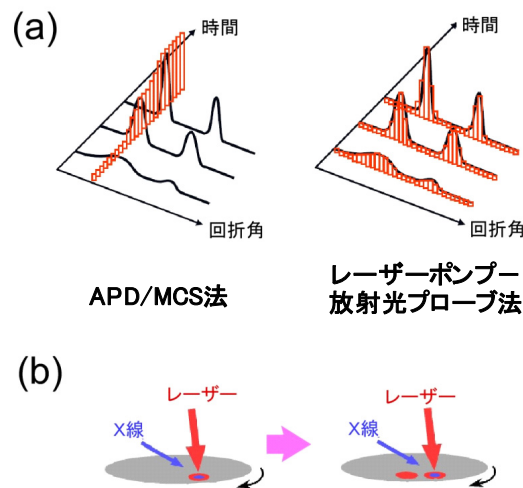


図 19 (a)APD/MCS 法とレーザーポンプ-放射光プローブ法での模式図。(b)回転試料台のイメージ。

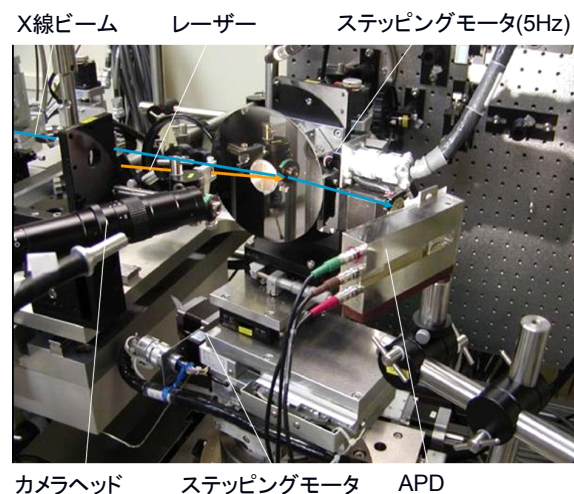


図 20 APD/MCS 法の実験配置で撮影された装置の写真。

定位置に現れるようにできる回転試料台を製作した(図19(b))。図 20 に、APD/MCS 法の実験配置で撮影された装置の写真を示す。回転試料台に設置された相変化光ディスク材料にフェムト秒レーザーを照射し、その結晶化過程を回折された放射光を APD で検出することにより測定する。

相変化光ディスク材料の試料は、石英ガラス基板(直径 12 cm, 厚さ 0.6 mm)にスパッタ法で $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ および $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ を製膜し、その上に 2 nm 厚の $\text{ZnS}(80 \text{ mol } \%)\text{-SiO}_2(20 \text{ mol } \%)$ のキャップ層を製膜したものを使用した。相変化材料の厚さは、回折強度を稼ぐために、アモルファス層が安定して存在できる最大の厚さである 300 nm とした。この厚さは、実際の相変化光ディスクでの膜厚と比較すると、10 倍程度厚くなっている。アモルファス層の結晶化には、X線回折計がある実験ハッチに隣接したレーザーブースに設置されている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、パルスセレクターで構成されるフェムト秒レーザーシステムを利用した(波長:800 nm, パルス幅:130 フェムト秒, パルスエネルギー:0.5mJ)。光学反射率の同時測定には、He-Ne レーザー(波長:632.8 nm, 連続波)と応答速度 10 ナノ秒のフォトダイオードを利用した。試料上でのフェムト秒パルスレーザーと放射光の照射領域は、それぞれ、 $100 \times 300 \mu\text{m}^2$, $50 \times 150 \mu\text{m}^2$ であった。

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ と $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ の試料について測定した光学反射率の時間プロファイルを図21に赤線と青線で示す。両方の試料に対して、急峻な負のピークが 20 ns あたりに観測される。この起源についてはまだ解明できていないが、この負のピークは反射率を裏面から測定した場合には観測されないで、フェムト秒レーザー照射により、瞬時に引き起こされる試料表面のラフネスの変化に起因しているのではないかと考えている。一方、100~200 ns の間にどちらの反射率曲線も急峻に立ち上がっている。これが、実際の相変化光ディスクの消去過程に対応する。Wei と Gan はスパッタリング法で製膜した 30 nm 厚の $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜について測定した光学反射率から結晶化には次の3つの過程、オンセット過程(0~40 ns)、核形成過程(40~120ns)、成長過程(120~140 ns)が存在することを報告している。今回の我々の測定でも試料の厚さが異なるため、それぞれの時定数は異なるものの、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜の光学反射率プロファイルには 3 つの過程、オンセット過程(0~100 ns)、核形成過程(100~190 ns)、成長過程(190~220 ns)が観察された。このことは、図21に緑線で示した反射率の二次微分曲線にはっきりと現れている。一方、 $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ 膜の光学反射率曲線には明確な核形成過程が観察されていない。このように、光学反射率の時間プロファイルからも $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ と $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ で結晶成長過程が異なることが示唆される。

図21の黒線と青線は、APD/MCS 法で測定したX線回折強度の時間変化を示している。図からX線回折強度の時間変化と光学反射率プロファイルが非常に良い一致を示していることがわかる。このことは、レーザー照射による光学反射率変化(データ消去)が、確かにアモルファスー結晶相変化により起こっていることを初めて明確に示したデータである。なお、X線回折強度の時間変化プロファイルの傾きを線形関数でフィッティングすることにより

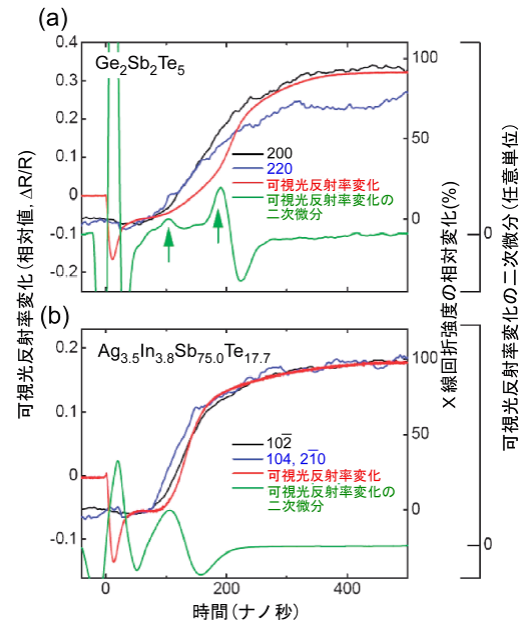


図 21 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ と $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ の試料について測定した光学反射率と APD/MCS 法で測定したX線回折強度の時間変化。

求めた開始時間と終了時間は、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ では、90(1) ns と 273(1) ns、 $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ では、85(1) ns と 206(1) ns であった。この時間は実際の相変化光ディスクと比較して一桁程度長い時間になっているが、これは、今回測定した試料が、実際の相変化光ディスクより 10 倍程度厚いことに起因していると考えている。

図 21 に示したX線回折強度の時間変化からレーザーポンプ-放射光プローブ法で測定を行う遅延時間を決定し、湾曲 IP により各遅延時間でのX線回折パターンを記録した。

図 22(a)に、各遅延時間で得られた回折パターンのスナップショットを示す。このスナップショットは各遅延時間で 40 ps の一瞬を捉えたものになっている。時間とともに、ブラック反射の強度が大きくなっていく様子が観察されており、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 、 $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ とも他の結晶相を経ることなくアモルファスから準安定相である結晶層に相変化していることが確認できた。図 22(b)は、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の 220 反射と $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ の 10-2 反射の半値幅の時間変化を示している。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ では半値幅があまり変化しないのに対して $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ では半値幅の減少が見られている。半値幅から見積もった結晶粒のサイズは、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ では、300 ns の時点で 69(1) nm、1 マイクロ秒で 71(1) nm、 $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ では、それぞれ、58(1) nm と 65(1) nm であった。図 21 から分かるように $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ の結晶相への相変化は、300 ns でほぼ完了していることから、300 ns 以降では結晶粒の融合により結晶粒が大きくなっている可能性を示唆している。

得られたデータを基に考察した $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ および $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ の結晶化過程のモデルを図 23 に示す。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ では、レーザー照射後、初期段階で比較的大きな結晶核ができ、その数が徐々に増え、全体が結晶粒で占められる。一方、 $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ の場合は、初期段階で細かな結晶粒が多数でき、それがつなが

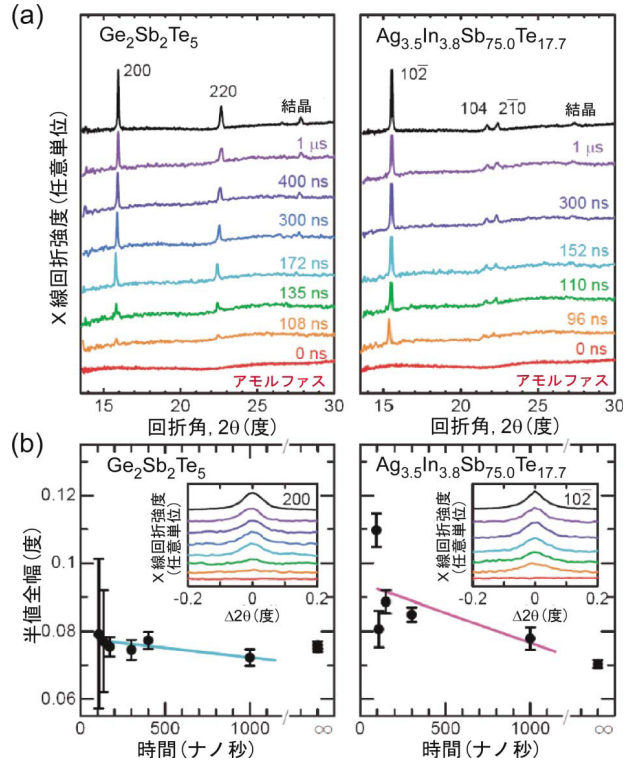


図 22 (a)遅延時間を変えて測定を行った $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ と $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ のX線回折パターンのスナップショットと(b)半値幅の時間変化。

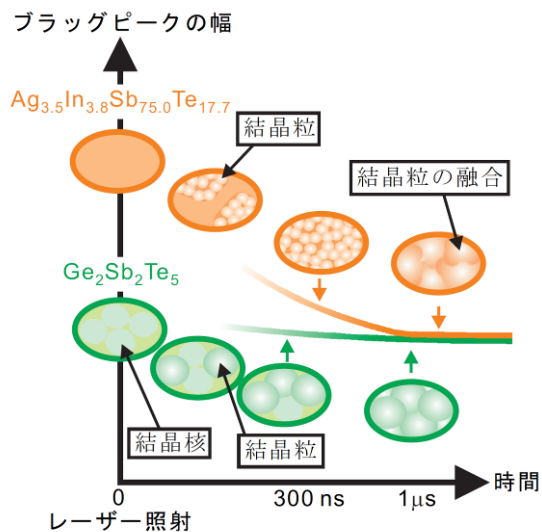


図 23 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ および $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ の結晶化過程のモデルと結晶化後の透過型電子顕微鏡写真。

り全体が埋め尽くされ、さらに結晶粒どうしが融合して結晶粒のサイズが増大していく。このモデルは結晶化後の透過型電子顕微鏡写真からも支持される。Ge₂Sb₂Te₅ では粒状の組織が観察されるのに対して、Ag_{3.5}In_{3.8}Sb_{75.0}Te_{17.7} では粒状ではなく柱状の組織が観察される。

(2)研究成果の今後期待される効果

書き換え可能な相変化光ディスクの代表的な母体材料である Ge₂Sb₂Te₅ と Ag_{3.5}In_{3.8}Sb_{75.0}Te_{17.7} について、ナノ秒レベルで起こる結晶化過程を、時分割X線回折で観測することに成功した。光学反射率も同時に測定することで、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つの材料で、「相変化直後」の結晶成長プロセスが異なる、という2つの新しい発見があった。今回発見した結晶成長プロセスの特徴は、より速い次世代の相変化材料を探索・設計する上で重要な知見を与えると期待している。

4. 5 RMC 法とDFT/MD 法を併用した Ge₂Sb₂Te₅ のアモルファス構造の解析法開発(理研グループ、JASRIグループ)

(1)研究実施内容及び成果 原著論文 66

本 CREST 研究では、相変化材料としてもっとも研究が行われてきた Ge₂Sb₂Te₅ に注目し、そのアモルファス構造についても放射光高エネルギーX線回折と逆モンテカルロ(RMC)法を用いた構造解析を試みてきた。一方、ドイツの Jones らのグループはスーパーコンピュータを用いて 460 個の粒子を用いた大規模第一原理 MD(DFT/MD)計算により、その構造の解明を試みてきた。Jones らの DFT/MD 計算グループとお互いに得られた構造を検証した。その結果、Jones らのモデルは図 24 に示すように X 線回折実験データの一致が悪く、とくに二体分布関数 $g(r)$ の再現が不十分であった。これは DFT/MD ではアモルファス相に固有の Ge-Te の共有結合を再現することができず、その距離が結晶と同じ長い相関距離を持つことに起因している。

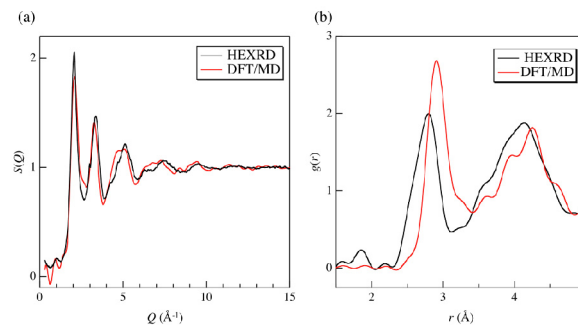


図 24 DFT/MD 計算および高エネルギー放射光 X 線回折から得られた Ge₂Sb₂Te₅ アモルファスの構造因子 $S(Q)$ (a) および二体分布関数 $g(r)$ 。

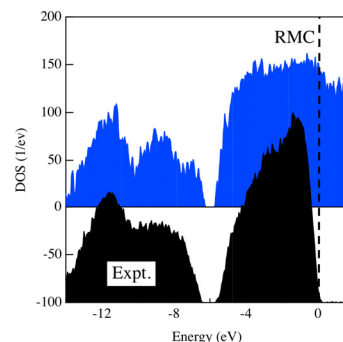


図 25 RMC モデリングから得られた Ge₂Sb₂Te₅ アモルファスの価電子帯光電子スペクトルと実験値。

一方、我々の RMC の構造モデルから硬 X 線光電子分光(Hard X-ray photoemission spectroscopy: HXPES)スペクトルを計算すると図 25 に示すように、破線で示したフェルミエネルギー近傍でバンドギャップを示さないことが明らかとなった。そこで、DFT/MD から得られた構造を初期構造として RMC モデリングを行い、原子構造と電子構造の両方の実験データを再現するモデルの構築を試みた。

RMC モデリングはプログラムコード RMC++を用いて行った。計算は、放射光高エネルギーX線回折から得られた構造因子 $S(Q)$ を再現するように DFT/MD シミュレーションから得られた 460 個の原子配置を初期構造とし、最近接距離、平均配位数についてゆるい束縛をかけて計算を行った。その結果、わずか1分の計算で RMC は $S(Q)$ の実験値を再現するが、得られた構造から HXPES スペクトルを計算するとバンドギャップを再現できなかった。RMC でリファインした構造と DFT/MD の初期構造の違いを調べたところ、図 26 に示すように Te-Ge-Te, Te-Sb-Te の角度分布の半値幅が RMC でリファインした構造の方が大きいことが分かった。これは、実験データを再現するもっとも秩序のない構造を作ると言う RMC の欠点と、Te-Ge-Te, Te-Sb-Te の Te-Te に関する3体相関の構造情報が回折データに反映されていないことが原因であることが示唆された。

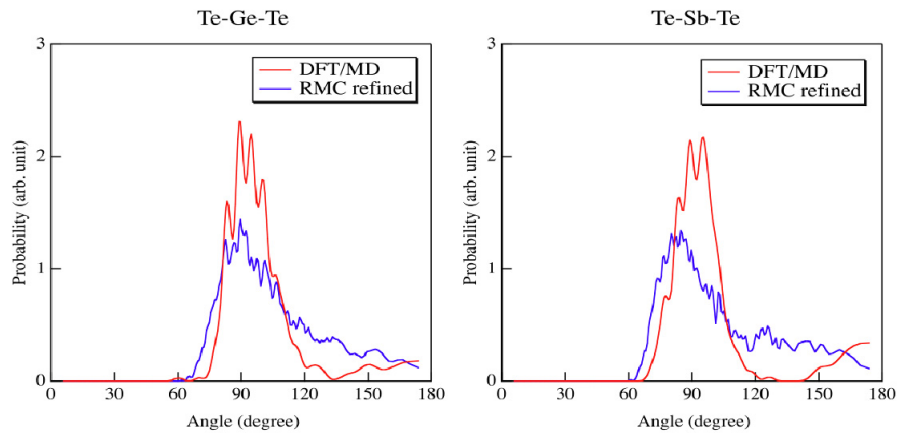


図 26 DFT/MD 計算および RMC モデリングによる構造リファイン後の $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ アモルファスの角度分布。

そこで、角度分布の半値幅が DFT/MD 計算の結果を維持するように束縛をかけた RMC を行い、 $S(Q)$ を再現する構造を得た。その結果、図 27 に示すように $S(Q)$ および $g(r)$ が実験データをよく再現することが確認できた。また、得られた構造から計算された HXPES スペク

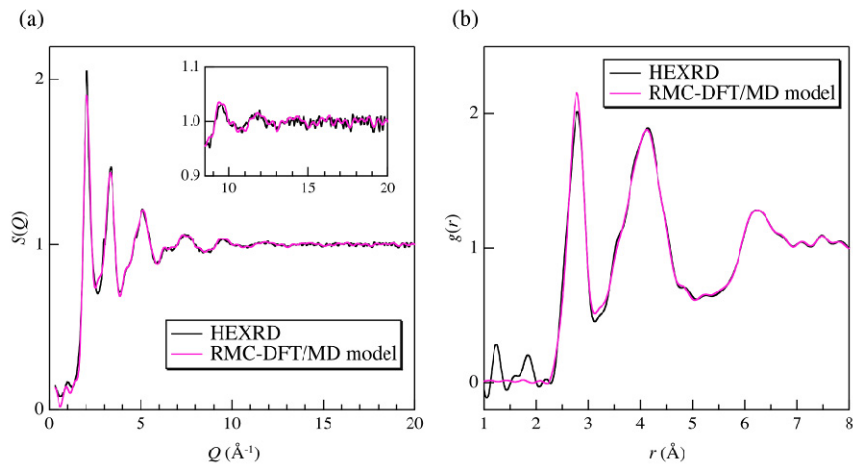


図 27 DFT/MD 計算から得られた構造を RMC モデリングでリファインすることにより得られた $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ アモルファスの構造因子 $S(Q)$ (a) および二体分布関数 $g(r)$ 。

トルは図 28 に示すようにバンドギャップを再現し、かつ状態密度は実験値と良く一致しており、本手法により、回折実験データと HXPES スペクトルをともに満足する構造モデルが得られた。

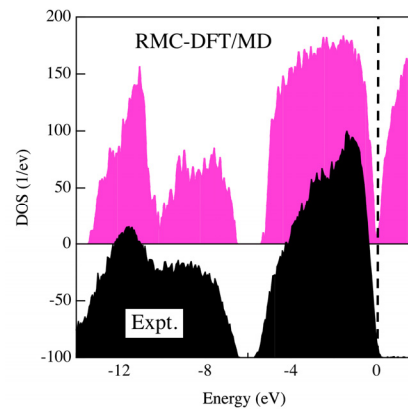


図 28 DFT/MD 計算から得られた構造を RMC モデリングでリファインすることにより得られた $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ アモルファスの価電子帯光電子スペクトル。

得られた構造に存在するリング分布を計算すると図 29 に示すように大量の $-\text{Ge}(\text{Sb})-\text{Te}-\text{Ge}(\text{Sb})-\text{Te}-$ 4員環がアモルファス相に存在していることが分かった。この原子4個がつながってできた4員環は結晶相である NaCl 型の格子に相当し、これが結晶核となって結晶成長すると考えられ、時分割実験と矛盾のない結果となった。

現在、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 以外に実用材料として使われている Ag-In-Sb-Te 系についても同様の検討を試みており、アモルファス構造と相変化機構の相関を示すデータが得られている。

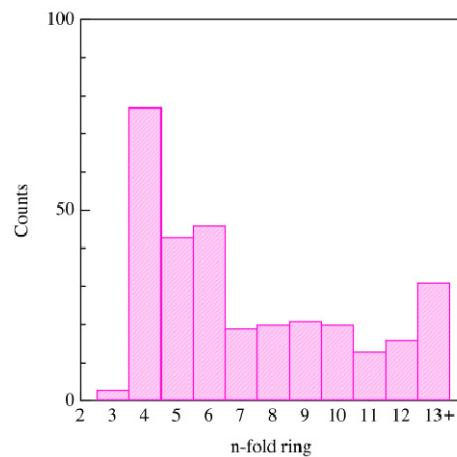


図 29 DFT/MD 計算から得られた構造を RMC モデリングでリファインすることにより得られた $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ アモルファスのリング分布。

(2)研究成果の今後期待される効果

これまで相変化材料のアモルファス構造およびその結晶化過程については様々な研究がされてきたが、本研究のように実験および理論計算の両方から実験データを忠実に再現する構造モデルに基づいて解析を詳細に行った例はなく、今後も本手法が構造解析の本流となることが期待される。また本手法は対象とする系は相変化材料のみならず、他のアモルファス材料にも適用できる。

4. 6 次世代光ディスク材料開発 (パナソニックグループ, ソニーグループ)

(1)研究実施内容及び成果

本研究の目的は、DVD (4.7GB)、ブルーレイディスク (25GB) を凌駕し、波長概念を破るスケールジャンプを実現する次世代光ストレージの開発に、本 CREST 研究で開発したピンポイント構造計測を役立て、開発を促進することである。本研究は、H21 年度 10 月より研究をスタートし、以下の課題に取り組んだ。

1. 微粒子材料形成プロセスの確立 (パナソニック)

1. 1 光ディスクマスタリング技術を応用した 50 nm クラスの凹凸基板の作製とその基板上への微粒子構造相変化材料の形成

パナソニック保有の光ディスクマスタリング技術を応用することで ϕ 50 nm、深さ 80 nm のホール形状を有する原盤を作製し、その基板上へ、相変化材料を堆積することによる微粒子化を実現するために 2 つの手法に取り組んだ。

A. リフトオフ法

- ・ ϕ 50 nm ホール形状を有する原盤のレジスト上に相変化材料をスパッタリングし、その後、レジストパターンを相変化材料と共に除去することで、ホール底にスパッタリングされた相変化材料だけを残す手法を実施した。その結果、一部サンプルの SEM 観察において ϕ 50 nm の孤立した相変化材料パターンの存在を確認した。

B. ナノインプリントピラーへのスパッタリング

- ・ 作製された ϕ 50nm ピラー上に相変化材料をスパッタリングすることで、ピラー頂点で相変化材料を孤立させることを目的に、ホール形状を有する原盤をマスタとして、UV 硬化性樹脂を用いたナノインプリントを実施した。
- ・ 原盤からのナノインプリントによって高さ 40nm 程度のピラー形成を実現した。ピラー頂点での相変化材料の孤立化を目指し、スパッタ粒子の直進性に優れた製膜法による製膜実験を実施した。

1. 2 直径 20–50 nmクラスの微細パターンモールドの作製と、樹脂材料によるナノインプリント条件の探索

電子線描画による 20nm クラスの微細パターンモールドを導入し、ナノインプリントを実施したが、微細パターンの転写は不十分であることが確認された。課題解決に向け、50nm クラスのモールドを用い、UV ナノインプリント用の樹脂材料を検討している。微細なパターンになるほど樹脂材料を構成する物質のサイズにインプリントしたパターン形状が影響されるため、できるだけシンプルな構成で材料検討を継続する。また、インプリントによるモールドへのダメージを軽減する離型剤も併せて検討する。

2. 相変化微粒子と近接場光との相互作用に対する理論解析 (パナソニック)

2. 1 光の波長より十分小さい微粒子 (サイズ: 5~20 nm程度) に対する光の基本的な振る舞いをシミュレーションする手法の確立

微粒子電磁場解析ソフトと近接場解析用コンピュータを導入し、微粒子の基本的な振る舞い (反射率等) をシミュレーションする光学解析 (電磁界解析) の手法の確立を目指した取り組みを行った。導入した微粒子電磁場解析ソフトにより、3 次元 FDTD 法の電磁界解析が可能となったため、定在波法を導入して、微小領域 (微粒子) の反射率の計算を実施した。

A. FDTD 法を用いた定在波法の有効性の確認

FDTD 法を用いた定在波法の有効性を確認するために、厚さ 20 nm の GeSbTe

の相変化膜(屈折率 $n = 4.41$, 消衰係数 $k = 1.04$ の値を例として採用)が真空中に存在する場合、波長 $\lambda = 400\text{nm}$ の平面波が入射したときの反射率を求めた。入射波が反射波と干渉し、定在波($\lambda / 4$ 周期)ができることを計算により確認、入射光強度 $I_0 = 0.5$ に対して、光強度分布の最大値は 1.617, 最小値は 0.023 となり、干渉光の変調強度は $m = 1.594$ となったので、反射率は $R = (m / 4I_0) = 63.5\%$ と計算された。この値は薄膜計算での値と全く一致し、FDTD 法を用いた定在波法の有効性が確認できた。

B. 微粒子の反射率計算

微粒子が立方体で、一辺のサイズが 20 nm のときの反射率を計算した。薄膜の場合と同じように定在波ができたが、微小であるために回折現象が生じて、光強度分布は弓なりの形状になった。入射光強度 $I_0 = 0.5$ に対して、微粒子近傍の定在波の最大値は 0.5028, 最小値は 0.4957 で、変調強度は $m = 0.0071$ となり、反射率は $R = 0.0013\%$ と計算された。同様に、微粒子サイズが 100, 50, 10nm のときの反射率を求めると、それぞれ、15.4, 0.24, 0.00002% となった。これらの値を考察した結果、微粒子サイズの 6 乗で関係づけられることが判明した。一般に、微粒子が波長より十分小さいとき(微粒子径 $\ll \lambda / \pi$) 生じるレイリー散乱の散乱係数は粒子径の 6 乗に比例することが知られている。今回の計算値はその関係と一致するため、微粒子の反射率の計算の有効性が確認できたと考えている。

3. 電子ビームによる微細加工技術の確立(ソニー)

3. 1 ピンポイント相変化構造計測用の微細加工テンプレートの作製

熱酸化シリコン基板にネガ型レジストをスピコートし、電子ビーム露光装置にてナノドットパターンを露光した後、現像し、リアクティブ・イオンエッチング装置によりエッチングする微細加工により、ピッチ 40 nm の正方格子に配列した直径 20 nm, 高さ 25 nm の微粒子ナノピラー・テンプレートを作製した。

3. 2 ピンポイント相変化構造計測用の相変化微粒子試料の作製

熱酸化シリコン基板に相変化薄膜を成膜した後、ネガ型レジストをスピコートし、電子ビーム露光装置にてナノドットパターンを露光して現像し、リアクティブ・イオンエッチング装置によりエッチングする微細加工により、ピッチ 40 nm の正方格子に配列した直径約 20 nm, 高さ約 20 nm の相変化微粒子ナノピラー試料を作製し(図 30), SPring-8 での解析に提供した。

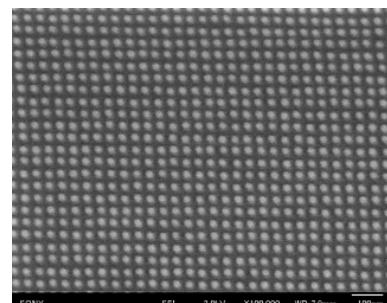


図 30 相変化微粒子試料の平面 SEM 像 (Scale = 100 nm)。

上記 3. 2 により作製された微粒子相変化構造試料について、ピンポイント構造計測装置を使用し、微粒子化された相変化材料の結晶性を評価した。現在、この結果をフィードバックし、最適な微粒子作成法や微細加工方法を検討中である。

(2)研究成果の今後期待される効果

今後の情報化社会において、ストレージの需要はますます増え、このままではシステム破綻の危機さえ現実になりつつある。現状、大容量ストレージは、ハードディスクドライブ(HDD)によるものが主流となっているが、長期保存に課題があるため、バックアップやメンテナンスの負担が非常に大きい。また、消費電力も大きいため、膨大な電力消費が懸念され

ている。

本研究で開発を目指す大容量光ストレージは、長期保存性・低コスト・高堅牢性・低消費電力を兼ね備えたものであり、ストレージの世界にパラダイムシフトを実現することが期待される技術である。

§ 5 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 0 件、国際(欧文)誌 71 件)

1. 著者、論文タイトル、掲載誌 巻、号、発行年

■平成 16 年度

1. S. Kuwahara, K. Obata, K. Yoshida, T. Matsumoto, N. Harada, N. Yasuda, Y. Ozawa and K. Toriumi “Conclusive Determination of the Absolute Stereochemistry of Chiral C60 Fullerene *cis*-3 Bis-Adducts by X-ray Crystallography and Circular Dichroism”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, (2005) 2262-2265.
2. M. Tadokoro, Y. Ozawa, M. Mitsumi, K. Toriumi and T. Ogura; “Raphide Crystal Structure in *Agave Tequilana* Determined by X-ray Originating from Synchrotron Radiation”, *Chem. Lett.* **34**(2), (2005) 236-237.

■平成 17 年度

3. 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.
4. 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.
5. 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 ”, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 197202.
6. 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** (12) (2005) 2799-2802.
7. 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.
8. S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, A. Sawada, H. Kawaji and T. Atake, “Size Effect on Crystal Structure and Chemical Bonding Nature in BaTiO_3 Nanopowder”, *Thermal Anal. Calorimetry* **81** (2005) 627-630.
9. 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.
10. 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 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thick films on crystal orientation and $\text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ ratio”, *J. Appl. Phys.* **98**, No. 9, (2005) 094106.
11. 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.

12. M. Itoi, Y. Ono, N. Kojima, K. Kato, K. Osaka and M. Takata, “Charge-Transfer Phase Transition and Ferromagnetism of Iron Mixed-Valence Complexes $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N} [\text{FeIIFeIII}(\text{dto})_3]$ ($n = 3\text{--}6$; $\text{dto} = \text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2$)”, Euro. J. Inorganic Chem. **2006** (2006) 1198–1207.
13. T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, K. Kifune, Y. Kubota, Y. Tabata and M. Takata, “Single Structure Widely Distributed in a GeTe-Sb₂Te₃ 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.
14. 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.
15. Y. Taguchi, T. Miyake, S. Margadonna, K. Kato, K. Prassides and Y. Iwasa, “Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Li-Doped Manganese-Phthalocyanine, $\text{Li}_x[\text{MnPc}]$ ($0 \leq x \leq 4$)”, J. Am. Chem. Soc. **128** (2006) 3313–3323.
16. 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: IV_2O_4 ”, Phys. Rev. Lett. **96**, (2006) 086406.
17. 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.

■平成 18 年度

18. S. Kohara, K. Kato, S. Kimura, H. Tanaka, T. Usuki, K. Suzuya, H. Tanaka, Y. Moritomo, T. Matsunaga, N. Yamada, Y. Tanaka, H. Suematsu and M. Takata, “Structural basis for the fast phase change of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$: Ring statistics analogy between the crystal and amorphous states”, Applied Physics Letters, **89** (2006) 201910.
19. T. Sonehara, K. Kato, K. Osaka, M. Takata and T. Katsufuji, “Transport, magnetic, and structural properties of spinel MnTi_2O_4 and the effect of V doping”, Physical Review B, **74** (2006) 104424 (7 pages).
20. J. Yu, Y. Arai, T. Masaki, T. Ishikawa, S. Yoda, S. Kohara, H. Taniguchi, M. Itoh and Y. Kuroiwa, “Fabrication of BaTi_2O_5 Glass-Ceramics with Unusual Dielectric Properties during Crystallization”, Chem. Matter. **18** (2006) pp.2169–2173.
21. Y. Terado, S. J. Kim, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, M. Iwata and M. Takata, “Disorder of Pb Atom in Cubic Structure of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ System”, Jpn. J. Appl.

Phys. **45** (2006) pp. 7552–7555.

22. S. Mochizuki, A. Sakai, N. Taoka, O. Nakatsuka, S. Takeda, S. Kimura, M. Ogawa, and S.i Zaima, “Local strain in SiGe/Si heterostructures analyzed by X-ray microdiffraction”, *Thin Solid Films* **508**, (2006) 128 – 131.
23. S. Takeda, S. Kimura, O. Sakata, and A. Sakai, “Development of a High-Angular-Resolution Micro diffraction System for Reciprocal Space Map Measurements”, *Japanese Journal of Applied Physics* **45**, (2006) L1054–L1056.
24. H.Takagiwa, E.Nishibori, N.Okada, M.Takata, M.Sakata, J.Akimitsu, “Relationship between superconductivity and crystal structure in NbB_{2+x} ”, *Science and Technology of Advanced Materials*, **7** (2006) 22–25.
25. Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, T. C. Kobayashi, “Metastable Sorption State of a Metal–Organic Porous Material Determined by In Situ Synchrotron Powder Diffraction”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45** (2006) 4932–4936.
26. H. Tanaka, M.Adachi, T.i Aoki, T. Asaka, A. Baron, S.Date, K. Fukami, Y. Furukawa, H. Hanaki, N. Hosoda, T. Ishikawa, H. Kimura, K. Kobayashi, T. Kobayashi, S. Kohara, N. Kumagai, M. Masaki, T. Masuda, S. Matsui, A. Mizuno, T. Nakamura, T. Nakatani, T. Noda, T. Ohata, H. Ohkuma, T. Ohshima, M. Oishi, S. Sasaki, J. Shimizu, M. Shoji, K. Soutome, M. Suzuki, S. Suzuki, Y. Suzuki, S. Takano, M. Takao, T. Takashima, H. Takebe, A. Takeuchi, K. Tamura, R. Tanaka, Y. Tanaka, T. Taniuchi, Y. Taniuchi, K. Tsumaki, A. Yamashita, K. Yanagida, Y. Yoda, H. Yonehara, T. Yorita, M. Yoshioka and M. Takata, “Stable top-up operation at SPring-8”, *Journal of Synchrotron Radiation*, **13** (2006) 378–391.
27. H. Tanaka, Y. Kuroiwa, M. Takata, “Electrostatic potential of ferroelectric PbTiO_3 :Visualized electron polarization of Pb ion”, *Phys. Rev. B*, **74** (2006) 172105–1 – 172105–4.
28. E. Nishibori, E. Sunaoshi, A. Yoshida, S. Aoyagi, K. Kato, M. Takata and M. Sakata, “Accurate structure factors and experimental charge densities from synchrotron X-ray powder diffraction data at SPring-8”, *Acta Crystallographica Section A*, **63** (2007) 43–52.
29. S. Shimomura, S. Nakamura, N. Ikeda, E. Kaneko, K. Kato and K. Kohn, “Structural properties of a mixed valence compound Fe_2BO_4 ”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **310** (2007) 793–795.
30. S. Hosoi, H. Kim, T. Nagata, K. Kiriara, K. Soga, K. Kimura, K. Kato and M. Takata, “Electron Density Distributions in Derivative Crystals of α -rhombohedral Boron”, *Journal of the Physical Society of Japan* **76** (2007) 044602 (8 pages) .
31. J.E. Kim, C.H.Song, H.W.Park, Ken-ichi Ohshima, Y.S.Yan, “Kinetics of crystallization in $4\text{BaTiO}_3\text{--SiO}_2$ glass”, *Materials Science and Engineering A* **449–451** (2007) 299–301.

32. J.E. Kim, H.W. Choi, S.J. Kim, Ken-ichi Ohshima, Y.S. Yang, “Electrical anomaly in 2SrTiO₃-SiO₂ glass”, Materials Science and Engineering A **449-451** (2007) 302-305.
33. T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, K. Kifune, Y. Kubota, M. Takata, “Structural investigation of Ge₃Sb₂Te₆, an intermetallic compound in the GeTe-Sb₂Te₃ homologous series”, Applied Physics Letters, **90**(2007) 161919.
34. S. Kimura, Y. Moritomo, Y. Tanaka, H. Tanaka, K. Toriumi, K. Kato, N. Yasuda, Y. Fukuyama, J. Kim, H. Murayama and M. Takata, “X-ray Pinpoint Structural Measurement for Nanomaterials and Devices at BL40XU of the SPring-8”, AIP Conference Proceedings **879**, (2007) 1238-1241.
35. A. Mizuno, S. Kohara, S. Matsumura, M. Watanabe, J.K.R Weber and M. Takata “Structure of glass and liquid studied with a conical nozzle levitation and diffraction technique”, Materials Science Forum, **539-543**, (2007) 2012.

■平成 19 年度

36. 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**, (2007) 2510-2521.
37. 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**, (2007) 804-809.
38. 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**, (2007) 1138-1143.
39. T. Nomura, K. Hayashi, Y. Kubota, T. Kamiya, M. Hirano, M. Takata and H. Hosono, “Anion Incorporation-induced Cage Deformation in 12Ca_{0.7}Al₂O₃ Crystal”, Chemistry Letters, **36**, (2007) 902-903.
40. 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**, (2007) 4220-4229.
41. S. Ishiwata, W. Kobayashi, I. Terasaki, K. Kato and M. Takata, “Structure-property relationship in the ordered-perovskite-related oxide Sr_{3.12}Er_{0.88}Co₄O_{10.5}”, Physical Review B, **75**, (2007) 220406(R) (4 pages).
42. Y. Taguchi, T. Kawabata, T. Takano, A. Kitora, K. Kato, M. Takata and Y. Iwasa, “Isotope effect in Li_xZrNCl superconductors”, Physical Review B, **76**, (2007) 064508 (4 pages).

43. 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**, (2007) 738-741.
44. 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**, (2007) 062913 (3 pages).
45. Y. Kuroiwa, Y. Terado and C. Moriyoshi, “Electron Charge Density Study on Antiferroelectric Phase Transition in PbZrO_3 ”, *Ferroelectrics* **354**, (2007) 158-166.
46. 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**, (2007) 506101(15 pages).
47. 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**, (2008) 045001 (3pages).
48. 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**, (2008) 1274-1277.
49. 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**, (2008) 30-31.
50. M. Takata, “The MEM/Rietveld method with nano-applications - accurate charge-density studies of nano-structured materials by synchrotron-radiation powder diffraction”, *Acta Cryst.* **A64**, (2008) 232-245.
51. 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**, (2008) 863-874.
52. J. 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**, (2008) 012101 (4 pages).

■平成 20 年度

53. S. Hosoi, K. Kimura, K. Kato and M. Takata, “Electron density distribution of α -gallium”, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn*, **33** (2008) 307-310.

54. T. Katsufuji, T. Suzuki, H. Takei, M. Shingu, K. Kato, K. Osaka, M. Takata, H. Sagayama and T. Arima, "Structural and Magnetic Properties of Spinel FeV_2O_4 with Two Ions Having Orbital Degrees of Freedom", J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 053708 (4 pages).
55. T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, K. Kifune, Y. Kubota, and M. Takata, "Structural features of $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$, an intermetallic compound in the $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ homologous series", Chem. Matter. **20**, 18 (2008) 5750.
56. C. Moriyoshi, J. Kato, Y. Terado, S. Wada, M. Takata and Y. Kuroiwa, "Electron Charge Density Study of $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ in Cubic Structure", Jpn. J. Appl. Phys. **47**(9) (2008) 7745-7748
57. H. Kamioka, Y. Moritomo, W. Kosaka and S. Ohkoshi, "Charge transfer processes in cyano-bridged transition metals", Phys. Stat. Sol. **6**, (2009) 116-119.
58. Y. Tanaka, Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. Kim, H. Murayama, S. Kohara, H. Osawa, T. Nakagawa, S. Kimura, K. Kato, F. Yoshida, H. Kamioka, Y. Moritomo, T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, K. Toriumi, T. Ohshima, H. Tanaka, and M. Takata, "Development of Picosecond Time-Resolved Microbeam X-ray Diffraction Technique for Investigation of Optical Recording Process", Jpn. J. Appl. Phys., **48** (2009) 03A001 (5 pages).
59. H. Kamioka, F. Nakada, K. Igarashi, and Y. Moritomo, "Transient photo-induced phenomena in vacancy-controlled Co-Fe cyanide", Journal of Physics: Conference Series **148** (2009) 012031 (3 pages)
60. Y. Moritomo, Y. Fukuyama, N. Yasuda, T. Nakagawa, H. Ohsawa, J. E. Kim, Y. Tanaka, S. Kimura, H. Tanaka, K. Kato, M. Takata, H. Kamioka, F. Nakada, W. Kasaka and S. Ohkoshi, "Photoinduced dynamics of the Prussian blue type cyanides", Journal of Physics: Conference Series **148** (2009) 012028 (4 pages)

■平成 21 年度

61. N. Yasuda, H. Murayama, Y. Fukuyama, J. Kim, S. Kimura, K. Toriumi, Y. Tanaka, Y. Moritomo, Y. Kuroiwa, K. Kato, H. Tanaka and M. Takata, "X-ray diffractometry for the structure determination of a submicrometre single powder grain", J. Synchrotron Rad., **16**(3), (2009) 352-357.
62. M. Takata, Y. Tanaka, K. Kato, F. Yoshida, Y. Fukuyama, N. Yasuda, S. Kohara, H. Osawa, T. Nakagawa, J. Kim, H. Murayama, S. Kimura, H. Kamioka, Y. Moritomo, T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, K. Toriumi, T. Ohshima and H. Tanaka, "Structure and the mechanism of rapid phase-change in amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ", Physics and Chemistry of Glasses **50**(3), (2009) 205-211.
63. H. Kamioka, Y. Moritomo, W. Kosaka and S. Ohkoshi, "Charge transfer processes in cyano-bridged transition metals", Phys. Stat. Sol. **6**, (2009) 116-119.
64. Y. Moritomo, T. Nakagawa, Y. Fukuyama, N. Yasuda, H. Oosawa, J. E. Kim, H.

- Kamioka, K. Kato, Y. Tanaka, S. Kimura, F. Nakada, S. Ohkoshi, H. Tanaka, M. Takata, "Photoinduced dynamics of prussian blue type cyanide", J. Phys. **148**, (2009) 012028.
65. H. Kamioka, F. Nakada, K. Igarashi, Y. Moritomo, "Transient photo-induced phenomena in vacancy-controlled Co-Fe cyanides", J. Phys. **148**, (2009) 012031.
 66. J. Akola, R. O. Jones, S. Kohara, S. Kimura, K. Kobayashi, M. Takata, T. Matsunaga, R. Kojima and N. Yamada, "Experimentally constrained density-functional calculations of the amorphous structure of the prototypical phase-change material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ", Phys. Rev. B **80**, (2009) 020201(R) (4 pages).
 67. Y. Fukuyama, N. Yasuda, S. Kimura, Y. Tanaka, H. Osawa, J. Kim, H. Murayama, Y. Moritomo, K. Toriumi, H. Tanaka, and M. Takata, "Pump-probe X-ray Diffraction Technique for Irreversible Phase Change Materials", AIP Conference Proceedings, in press.
 68. Nobuhiro Yasuda, Yoshimitsu Fukuyama, Koshiro Toriumi, Shigeru Kimura and Masaki Takata, "Nanometer-scale Single Crystal Diffractometry for Highly Accurate Structure Determination", AIP Conference Proceedings, in press.
 69. Y. Tanaka, T. Ohshima, Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. Kim, H. Osawa, S. Kimura, T. Togashi, T. Hara, H. Kamioka, Y. Moritomo, H. Tanaka, M. Takata, H. Sengoku and E. Nonoshita, "High-precision time delay control with continuous phase shifter for pump-probe experiments using synchrotron radiation", AIP Conference Proceedings, in press.
 70. Y. Fukuyama, N. Yasuda, H. Kamioka, J. Kim, T. Shibata, H. Osawa, T. Nakagawa, H. Murayama, K. Kato, Y. Tanaka, S. Kimura, T. Ohshima, H. Tanaka, M. Takata, and Y. Moritomo, "Simultaneous Measurements of Pico-Second Lattice and Charge Dynamics in Co-Fe Cyanides", Appl. Phys. Express **3**, (2010) 013003.
 71. P. J  v  ri, I. Kaban, S. Kohara, and M. Takata, "Comment on "Formation of Large Voids in the Amorphous Phase-Change Memory $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Alloy"", Phys. Rev. Lett. **104**, (2010) 019601.

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 小原真司, 大石泰生, 高田昌樹, 米田安宏, 鈴谷賢太郎, "高エネルギー放射光およびコンピュータシミュレーションを用いた"乱れた構造"の三次元可視化", 日本結晶学会誌 **47**, No.2 (2005) 123-129.
2. 小原真司, 大石泰生, 高田昌樹, 米田安宏, 鈴谷賢太郎, "高エネルギー放射光およびコンピュータシミュレーションを用いた"乱れた構造"の三次元可視化", 日本結晶学会誌 **47**, (2005) 123-129
3. 高田昌樹, 加藤健一, "放射光粉末回折法による先端材料の精密構造物性の研究", 応用物理 **74**(9), (2005)1201-1204.

4. 高田昌樹, “放射光 X 線精密結晶構造解析”, 光科学研究の最前線 発行: 強光子場科学研究懇談会 (2005) 114-115.
5. 高田昌樹, 加藤健一, “放射光粉末回折法による新しいナノサイエンス”, 機能材料 **26**(12) (2006) 86-93.
6. 小原真司, 大石泰生, 鈴谷賢太郎, 高田昌樹, “高エネルギー放射光による非晶質物質の構造解析-常温・常圧から極限環境下まで-”, 溶融塩および高温化学, **50**, 71-79 (2007).
7. 加藤健一, “単色光のオン・オフだけで磁性を制御 —光スイッチング素子への応用の可能性—”, 技術総合誌 OHM, **8**, 6-7 (2007).
8. 木村 滋, 田中義人, “DVD 相変化材料の時分割構造解析”, 日本結晶学会誌 **50**, (2008) 354-358.
9. 安田伸広, 福山祥光, 金 廷恩, 木村 滋, 村山美乃, “X 線ピンポイント構造計測による粉末試料 1 粒からの単結晶構造解析”, 日本結晶学会誌 **51**, (2009) 201-204.
10. 加藤健一, 守友 浩, “放射光を用いた電子密度解析による光誘起構造物性の研究”, 日本結晶学会誌, **51** (2009) 205-210.
11. 木村 滋, 田中義人, 山田 昇, 高田昌樹, “反応現象の X 線ピンポイント構造計測 —DVD 材料の光記録現象を SPring-8 で見る—”, 放射光 **22**, (2009) 231-240.

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 13 件、国際会議 27 件)

■ 平成 16 年度

1. 加藤健一, 高田昌樹, 守友 浩, “粉末回折による電子密度レベルでの光励起構造”, 日本結晶学会 2004 年度年会, 大阪大学コンベンションセンター, 2004 年 11 月 17 日.
2. 鳥海幸四郎, “SPring-8 低温真空X線カメラを用いた光励起・光誘起現象の単結晶構造解析”, 日本結晶学会 2004 年度年会, 大阪大学コンベンションセンター, 2004 年 11 月 17 日.
3. 守友 浩, “光誘起相転移の構造研究—スピンクロスオーバー錯体を例として—”, 第4回中性子科学会, 札幌大, 2004 年 12 月 16 日, 17 日.
4. 守友 浩, “光で創る物質相とその精密構造解析”, 第 18 回日本放射光学会年回・放射光科学合同シンポジウム, サンメッセ鳥栖, 2005 年 1 月 7 日—9 日.
5. 高田昌樹, “X-ray charge density studies by MEM/Rietveld method”, 日本物理学会第 60 回年次大会, 東京理科大学野田キャンパス, 2005 年 3 月 24 日-27 日.

■ 平成 17 年度

6. M. Takata and K. Kato, “Charge Density Study of Photo Induced Phase Transition”, 2nd US-Japan Workshop on Synchrotron Radiation and Nanoscience, San Diego,

California, USA, April 4–6, 2005.

7. M. Takata, “Charge Density Study of Photo Induced Phase Transition by SR Powder Diffraction”, Second International Conference on PHOTO-INDUCED PHASE TRANSITIONS; Cooperative, Non-linear and Functional Properties, Rennes, France, May 24–28, 2005.
8. 黒岩芳弘, “ペロブスカイト型誘電体の相転移の起源に関する結晶学的研究”, 日本結晶学会 2005 年度年会, 姫路, 2005 年 12 月 6 日.

■ 平成 18 年度

9. Y. Kuroiwa, S. Aoyagi, E. Nishibori, M. Sakata and M. Takata, “Electron Charge Density Study on the Phase Transitions in Perovskite-Type Oxides”, 8th Russia/CIS/Baltic/Japan Symp. on Ferroelectricity (RCBJSF-8), Tsukuba, Japan, May 15–19, 2006.
10. M. Takata, “Bonding nature of molecules in nanospace – X-ray charge density study by SR powder diffraction”, Japan-UK Joint Symposium on Chemistry of Coordination Space, Chemistry Lecture Theatre, University College London, UK, July 11–13, 2006.
11. M. Takata, “Charge And Orbital Order Investigation By MEM/Rietveld Method”, Sagamore XV Conference, Bosworth Hall Hotel, Warwickshire, UK August 15, 2006.
12. Y. Kuroiwa, S. Aoyagi, Eiji Nishibori, Makoto Sakata and Masaki Takata, “High-Energy Synchrotron-Radiation Powder Diffraction Study of Ferroelectric Materials”, 6th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics, Sendai, Japan, August 17–20, 2006.
13. N. Yamada, R. Kojima, T. Matsunaga, and S. Kohara, “NANO-SECONDS REVERSIBLE STRUCTURE CHANGES OF CHALCOGENIDE THIN FILMS”, 10th International Conference on the Structure of Non-crystalline Materials, PRAHA /CZECH REPUBLIC, September 21, 2006.
14. M. Takata, “Evolution of MEM Charge Density Study in SPring-8”, The Eighth Taiwan-Japan Joint Seminar on Crystallography, Shandori Chinatrust Hotel, I-Lan country, Taiwan, September 26, 2006.
15. K. Kato, “Charge Density Studies for the Photo Excited State”, “2nd Powder Crystallography Tutorial”, Pohang Accelerator Laboratory, Korea, October 11–13, 2006.
16. Y. Moritomo, “Dynamical aspect of PIPT in spin crossover complexes and transition metal cyanides”, PDSTM2006, Tokyo, Japan, November 1–3, 2006.
17. H. Murayama, N. Yasuda, J. Kim, Y. Fukuyama, S. Kimura, Y. Kuroiwa, K. Kato, Y. Moritomo, Y. Tanaka, K. Toriumi, and M. Takata, “Micro-focus X-ray Diffractometry for Time Resolved Structure Analysis –A Development of X-ray Pinpoint Structural Measurement at the SPring-8 (1)”, Joint Conference of the Asian

Crystallographic Association and the Crystallographic Society of Japan, Tsukuba, Japan, November 23, 2006.

■ 平成 19 年度

18. M. Takata, “Structural Basis for Fast Phase Change Mechanism of DVD Data Storage Material”, International Conference on Materials for Advanced Technologies 2007(ICMAT2007), Suntec Singapore International Convention & Exhibition Centre, Singapore, July 1-6, 2007.
19. 田中義人, “ピコ秒時間分解X線回折法と結晶格子ダイナミクス”, 日本物理学会第 62 回年次大会 領域 3,7,8 合同シンポジウム「放射光X線で観る極限環境下の世界」, 北海道大学, 2007 年 9 月 22 日.
20. 加藤健一, “回折データによる電子の空間秩序イメージングー光機能性材料の構造物性研究への応用ー”, 日本物理学会第 62 回年次大会 領域 10「X 線・電子線による回折イメージングの最前線」, 北海道大学, 2007 年 9 月 22 日.
21. S. Kohara, “Structural basis for fast phase change of DVD-RAM –Topological order in the amorphous phase–”, European / Phase Change and Ovonic Symposium 2007 (E/PCOS2007), Zermatt, Switzerland, October 3-4, 2007.
22. T. Matsunaga, “Overview of the GeTe-Sb₂Te₃ pseudobinary crystalline phase”, European / Phase Change and Ovonic Symposium 2007 (E/PCOS2007), Zermatt, Switzerland, October 3-4, 2007.
23. S. Kimura, Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. Kim, Y. Tanaka, K..Kato, S. Kohara, Y. Moritomo, T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, H. Tanaka and M. Takata, “Time-Resolved X-ray Diffraction Measurements using Pinpoint Structure Measurement System at the SPring-8”, 2nd Asia Oceania Forum for Synchrotron Radiation Research (AOFSRR), Hsinchu, Taiwan, November 2, 2007.
24. M. Takata, “Development and Application of the ‘Pin Point Structure Measurement System’ Sub-Micron Beam and Time-Resolved Measurement at SPring-8’s BL40XU”, The 8th Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA2007), Howard International House, Taiwan, November 4-7, 2007.
25. 加藤健一, “放射光粉末回折法による光誘起構造物性の研究-”, 第 21 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム「学会奨励賞受賞講演」, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2008 年 1 月 12 日～14 日.
26. 高田昌樹, “反応現象のサブナノスケール・ピコ秒の X 線ピンポイント構造計測”, 第 21 回日本放射光学会年会・合同シンポジウム(企画公演), 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2008 年 1 月 12 日～14 日.
27. Y. Moritomo, “Time-resolved spectroscopy of cyano-bridged compound”, International Workshop on Phase transition and Dynamical Properties of Spin Transition Materials (PDSTM2008), Bordeaux, France, January 15-17, 2008.

28. Y. Moritomo, “Photo-induced effect on some magnetic materials”, 3rd Indo-Japan Conference on ferroics and multiferroics, Kolkata, India, February 4-6, 2008.

■ 平成 20 年度

29. Y. Tanaka, Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. Kim, H. Murayama, S. Kimura, K. Kato, S. Kohara, Y. Moritomo, T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, H. Tanaka and M. Takata, “Challenge to Snap Shot Structural Visualization of the Phase Change”, International Symposium on Optical Memory and Optical Data Storage 2008 (ISOM/ODS 2008), Hawaii, 2008 年 7 月 13-16 日
30. M. Takata, Y. Tanaka, Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. Kim, H. Murayama, S. Kimura, K. Kato, S. Kohara, Y. Moritomo, T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, H. Tanaka, “Challenge to Time Resolved Structural Visualization of the Phase Change of DVD-RAM Materials”, The 6th International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts (BORATE 2008), 姫路, 2008 年 8 月 18-22 日
31. 木村滋, 福山祥光, 安田伸広, 金延恩, 村山美乃, 田中義人, 守友浩, 鳥海幸四郎, 大島隆, 田中均, 松永利之, 児島理恵, 山田昇, 加藤健一, 小原真司, 高田昌樹, “放射光時分割構造計測による高速相変化現象の研究”, 第 69 回応用物理学会学術講演会「ランダム系フォトエレクトロニクス研究会」シンポジウム, 愛知, 2008 年 9 月 5 日
32. Y. Tanaka, Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. Kim, H. Murayama, 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 for digital versatile disc”, European/Phase Change and Ovonic Symposium (E/PCOS 2008), Prague, Czech Republic, 2008 年 9 月 9, 10 日.
33. T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, S. Kohara, M. Takata, “Understanding of the fine stability of amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ by structural analyses”, European/Phase Change and Ovonic Symposium (E/PCOS 2008), Prague, Czech Republic, 2008 年 9 月 9, 10 日
34. 高田昌樹, “超安定光源 SPring-8 が拓くマイクロビーム・時分割構造科学”, 日本物理学会 2008 年秋季大会シンポジウム「未踏波長領域における新コヒーレント光源への期待」, 岩手, 2008 年 9 月 22 日
35. Y. Moritomo, “Photoinduced dynamics of the Prussian blue type cyanides”, 3rd International Conference on Photo-Induced Phase Transitions and Cooperative Phenomena (PIPT2008), 大阪, 2008 年 11 月 11-15 日

■ 平成 21 年度

36. T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, K. Kifune, Y. Kubota, S. Kohara and M. Takata, “Structural analysis of GeSbTeSe phase-change materials”, European Phase Change and Ovonic Symposium (EPCOS) 2009, RWTH Aachen, Germany, September 6, 2009.
37. S. Kohara, Y. Tanaka, Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. Kim, H. Murayama, S. Kimura, K. Kato, Y. Moritomo, T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, H. Tanaka, T. Ohshima, J.

Akola, R. O. Jones and M. Takata, “The structure of the amorphous phase as the basis for the rapid change in DVD materials”, European Phase Change and Ovonic Symposium (EPCOS) 2009, RWTH Aachen, Germany, September 7, 2009.

38. M. Takata, “Current and Future Challenges in Materials Science by Synchrotron X-ray Diffraction”, The 10th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI09), Melbourne Convention and Exhibition Centre, Australia, September 27–October 2, 2009.
39. Y. Moritomo, “Advanced Functionality of Prussian blue junction”, The 2nd Tsukuba–Shinshu Bilateral Symposium on Advanced Materials Science and Technology (TSAMS2009), Tsukuba, October 11–12, 2009.
40. 高田昌樹, “X線ピンポイント構造計測法の開発と応用”, 第23回日本放射光学会年会・合同シンポジウム(企画公演), イーグレ姫路, 姫路, 2010年1月8日～10日.

② 口頭発表 (国内会議 29 件、国際会議 17 件)

■ 平成 16 年度

1. 田中 均, “SPRING-8 Top-up 運転の現状- Top-up 運転実現に向けたプロジェクトチームを代表して -”, 第 18 回日本放射光学会年回・放射光科学合同シンポジウム, サンメッセ鳥栖, 2005 年 1 月 7 日–9 日.
2. K. Kato, Y. Moritomo, M. Takata, N. Kojima, “Photo Induced Structure in Spin Crossover Complex”, 2005 APS March Meeting, Los Angeles Convention Center, Los Angeles, CA, , March 23, 2005.
3. 黒岩芳弘, 寺戸良博, 澤田昭勝, 青柳忍, 西堀英治, 坂田誠, 高田昌樹, “ペロブスカイト型誘電体の cubic 相の結合状態から相転移を予測することは可能か”, 日本物理学会第 60 回年次大会, 東京理科大学野田キャンパス, 2005 年 3 月 24 日–27 日.
4. 村上和也, 今村禎允, 山内友喜, 守友浩, 中村新男, 田中秀和, 川合知二, “(La, Ca)MnO₃ 膜の光誘起効果”, 日本物理学会第 60 回年次大会, 東京理科大学野田キャンパス, 2005 年 3 月 24 日–27 日.
5. 山内友喜, 守友 浩, 中村新男, 寶角敏也, 大越慎一, “シアノ錯体の光誘起相転移ダイナミクス II”, 日本物理学会第 60 回年次大会, 東京理科大学野田キャンパス, 2005 年 3 月 24 日–27 日.
6. 林雄二郎, 佐藤真伸, 佃昇, 蔵元英一, 田中義人, 石川哲也, “超音波振動させた Si による X 線変調”, 日本物理学会第 60 回年次大会, 東京理科大学野田キャンパス, 2005 年 3 月 24 日–27 日.

■ 平成 17 年度

7. M. Takata, “A challenge of Bonding nature study in protein crystallography”, XX Congress of the International Union of Crystallography; IUCr2005, Florence, Italy, August 23–31, 2005.
8. Y. Ozawa, S. Yoshida, M. Mitsumi, K. Toriumi, N. Yasuda, K. Tsuge, H. Araki, and Y. Sasaki, “Photo Excited State Crystallography of Iodo-bridged Dicopper (I) Complex,”

20th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Florence, Italy, August 23-31, 2005.

9. M. Takata, Y. Kubota, Y. Ohishi, R. Matsuda, S. Kitagawa, T. Kobayashi, “Pressure-induced molecular oxygen alignment in nanochannel of coordination polymer”, Pacificchem 2005, Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2005.

■ 平成 18 年度

10. M. Watanabe, T. Ito, K. Yamamoto, N. Ikeda, Y. Nogami, H. Toyokawa, H. Ohsumi, Y. Nakashima, S. Horita, Y. Noda, I. Terasaki, F. Sawano, H. Mori and T. Mori, “The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals”, ICSM2006, Dublin, Ireland July 2-7, 2006.
11. Y. Fukuyama, T. Ohshima, N. Yasuda, J. Kim, H. Murayama, H. Kamioka, S. Kimura, Y. Moritomo, H. Tanaka, K. Toriumi, K. Kato, Y. Tanaka, M. Takata, “Development of precise time resolved technique in X-ray diffraction experiment at SPring-8”, Asia/Oceania Forum for Synchrotron Radiation Research Workshop (AOFSSRR2006), Tsukuba, Japan, November 24-25, 2006.
12. 安田伸広, 村山美乃, 金 廷恩, 福山祥光, 木村 滋, 鳥海幸四郎, 田中義人, 守友 浩, 黒岩芳弘, 大島 隆, 上岡隼人, 小澤芳樹, 加藤健一, 田中 均, 高田昌樹, “反応現象の X 線ピンポイント構造計測へむけて ―ピンポイント構造計測装置の開発―”, 第 20 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 広島国際会議場, 2007 年1月 12 日.
13. 加藤 健一, “放射光粉末回折のハイスループット化を目指して”, 第 20 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 広島国際会議場, 2007 年 1 月 12 日-14 日.
14. 小原真司, 加藤健一, 木村 滋, 田中 均, 臼杵 毅, 鈴谷賢太郎, 田中宏志, 守友 浩, 松永利之, 児島理恵, 山田 昇, 田中義人, 寿栄松宏仁, 高田昌樹, “相変化光記録材料の高速相変化機構の解析”, 第20回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム, 広島, 2007 年 1 月 12 日-14 日.
15. T. Ohshima, Y. Fukuyama, J. Kim, Y. Tanaka, E. Nonoshita, H. Sengoku, “Development of trigger and clock delay module with ultra-wide range and high precision”, Asian Particle Accelerator Conference (APAC) 2007, Indore, India, January 29-February 2, 2007.
16. 金 廷恩, 加藤健一, 高田昌樹, 守友 浩, 大越慎一, “放射光を利用した CoW シアノ錯体の電荷移動相転移の研究”, 2007 年日本物理学会春季大会, 鹿児島, 2007 年 3 月 18 日-21 日.
17. 上岡隼人, 中田文也, 守友 浩, 寶角敏也, 大越慎一, 福山祥光, 田中義人, 高田昌樹, “光誘起相転移を起こす Co-Fe シアノ膜の超高速分光”, 2007 年日本物理学会春季大会, 鹿児島, 2007 年 3 月 18 日-21 日.
18. 安田伸広, 金物浩史, 小澤芳樹, 鳥海幸四郎, 村山美乃, 木村滋, 金廷恩, 福山祥光, 加藤健一, 佐藤直樹, 黒岩芳弘, 田中義人, 守友浩, 高田昌樹,

“放射光マイクロビームによる極微小単結晶内での結晶相反応解析手法の開発”, 日本化学会第 87 春季年会, 関西大学千里山キャンパス, 2007 年 3 月 26 日.

19. Toshiyuki Matsunaga, Rie Kojima, Noboru Yamada, Sinji Kohara, and Masaki Takata, “RMC Analyses solve High-Speed Phase-Change Mechanism”, INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OPTICAL MEMORY 2006, ISOM2006, Takamatsu, Japan, October 21, 2006.

■ 平成 19 年度

20. S. Kohara, M. Takata, A. Mizuno, M. Watanabe, K. Suzuya, C. J. Benmore, M. C. Wilding, J. K. R. Weber, “Structure of oxide glasses synthesized from levitated liquids”, XX1st International Congress on Glass, Strasbourg, France, July 1-6, 2007.
21. T. Matsunaga, R. Kojima, and N. Yamada, “Structural features of superior phase-change materials”, The 19th Symposium on Phase Change Optical information Storage (PCOS2007), Shizuoka, Japan, November 29-30, 2007.
22. 福山祥光, 安田伸広, 金 廷恩, 村山美乃, 田中義人, 木村 滋, 守友 浩, 鳥海幸四郎, 大島隆, 上岡隼人, 田中均, 松永利之, 児島理恵, 山田 昇, 加藤健一, 小原真司, 高田昌樹, “ピンポイント構造計測による DVD 記録材料の時分割構造評価”, 日本物理学会 第 62 回年次大会, 北海道大学, 2007 年 9 月 21 日.
23. 金 廷恩, 守友浩, 大石泰夫, 加藤健一, 高田昌樹, 大越慎一, “Co-W シアノ錯体の温度-圧力相図と構造との相関”, 日本物理学会 第 62 回年次大会, 北海道大学, 2007 年 9 月 24 日.
24. 安田伸広, 福山祥光, 金 廷恩, 吉田芙美子, 村山美乃, 鳥海幸四郎, 木村 滋, 黒岩芳弘, 加藤恵一, 佐藤直樹, 小澤芳樹, 田中義人, 守友 浩, 高田昌樹, “極微小単結晶領域構造解析のための放射光ピンポイント構造計測装置の現状”, 日本結晶学会 2007 年度年会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2007 年 12 月 2 日.
25. 上岡隼人, 中田文也, 守友 浩, 高坂 亘, 大越慎一, “フェムト秒過渡吸収分光法を用いた Co-Fe シアノ錯体における電荷移動初期過程の観測”, 日本物理学会 第 63 回年次大会, 近畿大学, 2008 年 3 月 23 日-26 日.

■ 平成 20 年度

26. Y. Kuroiwa, Y. Terado, C. Moriyoshi, S. Aoyagi, E. Nishibori, M. Sakata and M. Takata, “Thermal Motion of Atoms in Cubic Structure of Perovskites and Ferroelectric Phase Transitions”, XXI Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr2008), 大阪, 2008 年 8 月 23-31
27. T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, “Amorphous stability and high-speed phase change on GeTe-Sb₂Te₃ pseudo-binary materials”, 第 20 回 相変化記録研究会シンポジウム (PCOS2008), 静岡, 2008 年 12 月 4, 5 日
28. 上岡隼人, 中田文也, 守友 浩, 高坂 亘, 大越慎一, “M-Fe シアノ錯体(M=Mn, Fe, Co)における過渡吸収スペクトルの観測”, 日本物理学会 2008 年秋季大会, 岩手,

2008 年 9 月 20-23 日

29. 木村 滋, 安田伸広, 福山祥光, 金 廷恩, 村山美乃, 鳥海幸四郎, 田中義人, 守友 浩, 黒岩芳弘, 加藤健一, 田中 均, 高田昌樹, “反応現象の X 線ピンポイント構造計測 I – 粉末 1 粒からの結晶構造解析 –”, 日本物理学会 2009 春第 64 回年次大会, 東京, 2009 年 3 月 27-30 日
30. 田中義人, 福山祥光, 安田伸広, 金 廷恩, 村山美乃, 小原真司, 大沢仁志, 中川剛志, 木村 滋, 加藤健一, 上岡隼人, 守友 浩, 松永利之, 児島理恵, 山田 昇, 鳥海幸四郎, 大島隆, 田中 均, 高田昌樹, “反応現象の X 線ピンポイント構造計測 II – DVD 材料の高速相変化の観測 –”, 日本物理学会 2009 春第 64 回年次大会, 東京, 2009 年 3 月 27-30 日
31. 小原真司, Jaakko Akola, Robert O. Jones, 木村 滋, 小林啓介, 高田昌樹, 松永利之, 児島理恵, 山田 昇, “アモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の構造”, 日本物理学会 2009 春第 64 回年次大会, 東京, 2009 年 3 月 27-30 日
32. 上岡隼人, 中田文也, 五十嵐 一泰, 守友 浩, “価数制御された Co-Fe シアノ錯体膜のフェムト秒分光”, 日本物理学会 第 64 回年次大会, 立教大学, 2009 年 3 月 27-30 日.

■ 平成 21 年度

33. Y. Moritomo, “Control of material properties of Prussian blue lattice by host-guest interaction”, 15th International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC15), Beijing, May 10-14, 2009.
34. Y. Moritomo “Universal thermal response in Prussian blue lattice”, Satellite Meeting of the 15th International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC15-satellite), Beijing, May 14-15, 2009.
35. 松田智行, 劉曉俊, 大石泰生, 柴田恭幸, 守友 浩, “プルシャンブルー格子の圧力誘起構造相転移”, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 熊本大学, 2009 年 9 月 25-28 日.
36. 金廷恩, 田中宏志, 加藤健一, 高田昌樹, 守友 浩, “結晶水制御したシアノ錯体の静電ポテンシャル変化”, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 熊本大学, 2009 年 9 月 25-28 日.
37. 阿部雄太, 松田智行, 柴田恭幸, 金廷恩, 宇留賀朋哉, 守友浩, “アルカリ金属置換による Co-Fe シアノ錯体の相制御”, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 熊本大学, 2009 年 9 月 25-28 日.
38. 守友 浩, 五十嵐一泰, 金 廷恩, 田中宏志, “Co-Fe シアノ錯体のカチオンの伝導経路”, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 熊本大学, 2009 年 9 月 25-28 日.
39. 柴田恭幸, 守友 浩, “シアノ錯体界面を通じたカチオン移動”, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 熊本大学, 2009 年 9 月 25-28 日.
40. 栗原佑太郎, 上岡隼人, 守友 浩, “シアノ錯体薄膜の価数差分分光”, 日本物理学

会 2009 年秋季大会, 熊本大学, 2009 年 9 月 25-28 日.

41. N. Yasuda, Y. Fukuyama, K. Toriumi, S. Kimura, M. Takata, "Nanometer-scale single crystal diffractometry for highly accurate structure determination", The 10th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation, Melbourne, Australia, September 27-October 2, 2009.
42. Y. Fukuyama, N. Yasuda, S. Kimura, Y. Tanaka, H. Osawa, J. Kim, H. Murayama, Y. Moritomo, K. Toriumi, H. Tanaka, and M. Takata, "Pump-probe X-ray Diffraction Technique for Irreversible Phase Change Materials", The 10th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation, Melbourne, Australia, September 27-October 2, 2009.
43. S. Kohara, Y. Tanaka, Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. Kim, H. Murayama, S. Kimura, K. Kato, Y. Moritomo, T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, H. Tanaka, T. Ohshima, J. Akola, R. O. Jones and M. Takata, "The structure of the amorphous phase as the basis for the rapid change in DVD materials", 第 21 回 相変化記録研究会シンポジウム(PCOS2009), KKR ホテル熱海, 熱海, 2009 年 11 月 26 日.
44. 小原真司, Jaakko Akola, Robert O. Jones, 木村 滋, 小林啓介, 高田昌樹, 松永利之, 児島理恵, 山田昇, "高速相変化材料 Ge₂Sb₂Te₅ のアモルファス構造", 第 23 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, イーグレ姫路, 2010 年 1 月 7 日-9 日.
45. 安田伸広, 福山祥光, 大沢仁志, 金廷恩, 木村滋, 鳥海幸四郎, 田中義人, 守友浩, 高田昌樹, "極微小単結晶を利用した精密構造解析", 第 23 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, イーグレ姫路, 2010 年 1 月 7 日-9 日.
46. 福山祥光, 安田伸広, 木村 滋, 田中義人, 大沢仁志, 金 廷恩, 村山美乃, 守友浩, 鳥海幸四郎, 田中 均, 高田昌樹, "ポンプ・プローブ X 線回折装置の開発 — 不可逆反応の時間分解測定 —", 第 23 回日本放射光学会年会 放射光科学合同シンポジウム, 姫路, イーグレ姫路, 2010 年 1 月 7 日-9 日.

③ ポスター発表 (国内会議 8 件、国際会議 21 件)

■ 平成 16 年度

1. 安田伸広, 小澤芳樹, 鳥海幸四郎, 桑原俊介, 小幡和弘, 吉田和宏, 松本高利, 原田宣之, "低温真空カメラを用いた微小有機物単結晶構造解析", 日本結晶学会 2004 年度年会, 大阪大学コンベンションセンター, 2004 年 11 月 17 日.
2. 林 雄二郎, 佃 昇, 蔵元英一, 田中義人, 石川哲也, "時間分解 X 線回折法の開発と半導体結晶の動的変形の測定", 第 18 回日本放射光学会年回・放射光科学合同シンポジウム, サンメッセ鳥栖, 2005 年 1 月 7 日-9 日.

■ 平成 17 年度

3. T. Kawamura, H. Omi, S. Kimura, S. Takeda, and M. Mizumaki, "Internal Strain and Composition of Buried Ge Nanowires on Si (113) Using Anomalous X-ray Scattering Technique", Fourth International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures, Awaji, Japan, May 25, 2005.

4. N. Yasuda, Y. Ozawa, K. Toriumi, S. Kuwahara, K. Obata, K. Yoshida, T. Matsumoto, N. Harada, “Microcrystal X-ray analyses using LTV camera at SPring-8 BL02B1 beamline”, XX Congress of the International Union of Crystallography, Florence, Italy, August 23-31, 2005.
5. Y. Tanaka, Y. Hayashi and T. Ishikawa, “Picosecond lattice dynamics probed by time- and angle-resolved X-ray diffraction”, XX Congress of the International Union of Crystallography (IUCr2005), Florence, Italy, August 24-30, 2005.

■ 平成 18 年度

6. S. Kimura, Y. Moritomo, Y. Tanaka, H. Tanaka, K. Toriumi, K. Kato, N. Yasuda, Y. Fukuyama, J. Kim, H. Murayama and M. Takata, “X-ray Pinpoint Structural Measurement for Nanomaterials and Devices at BL40XU of the SPring-8”, The 19th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation, Taegu, Korea, May 28-June 2, 2006.
7. 安田伸広, 木村滋, 村山美乃, 金廷恩, 福山祥光, 黒岩芳弘, 小澤芳樹, 鳥海幸四郎, 守友浩, 高田昌樹, “SPring-8 集光光学系を用いたサブミクロン単結晶構造解析”, 第 56 回錯体化学討論会, 広島, September 16-18, 2006, 1PB111.
8. N. Yasuda, H. Murayama, J. Kim, Y. Fukuyama, Y. Ozawa, K. Kimura, N. Kitayama, S. Yoshida, S. Wada, Y. Tanaka, Y. Moritomo, S. Kimura, Y. Kuroiwa, K. Toriumi, and M. Takata, “Sub-micron single crystal structure analysis using micro-focus synchrotron radiation - A development of X-ray pinpoint structure measurement at the SPring-8 (2)”, The joint conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA) and the Crystallographic Society of Japan (CrSJ), Tsukuba, Japan, November 22, 2006.
9. H. Murayama, N. Yasuda, J. Kim, Y. Fukuyama, S. Kimura, Y. Kuroiwa, Y. Moritomo, Y. Tanaka, K. Toriumi, M. Takata, “Development of high resolution micro X-ray diffractometer for pinpoint structural measurements at BL40XU of the SPring-8”, 1st Asia/Oceania Forum for Synchrotron Radiation Research, Tsukuba, Japan, November 24, 2006.
10. 中田文也, 守友浩, 上岡隼人, 寶角敏也, 大越慎一, “光誘起相転移を起こす Co-Fe シアノ錯体のナノ秒時間分解分光”, 2007 年日本物理学会春季大会, 鹿児島, 2007 年 3 月 18 日-21 日.

■ 平成 19 年度

11. Y. Terado, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Yamamura and M. Iwata, “Disorder of Pb Atom in Cubic Phase of Perovskite-Type Solid Solutions PZT and PZN-PT”, The 8th Conference of the Asian Crystallographic Association, Haward International House Taipei, Taipei, Taiwan R. O. C., November 4-7, 2007.
12. H. Kamioka, Y. Moritomo, W. Kosaka, S. Ohkoshi, “Time-resolved spectroscopy of Fe-Co nano particle”, First International Symposium on Interdisciplinary Materials Science (ISIMS-2008), Tsukuba, Japan, March 13-14, 2008.
13. 福山祥光, 安田伸広, 金廷恩, 村山美乃, 田中義人, 木村滋, 守友浩, 鳥海幸四

郎,

大島隆, 上岡隼人, 田中均, 松永利之, 児島理恵, 山田昇, 加藤健一, 小原真司, 高田昌樹, “時間分解 X 線回折装置を用いたピンポイント構造計測”, 日本物理学会 第 62 回年次大会, 北海道大学, 2007 年 9 月 27 日.

14. 安田伸広, 福山祥光, 吉田芙美子, 金廷恩, 村山美乃, 鳥海幸四郎, 木村滋, 黒岩芳弘, 田中義人, 守友浩, 高田昌樹, “反応現象の X 線ピンポイント構造計測の現状 (2)- 極微小単結晶構造解析法の開発”, 第 21 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム, 立命館大学びわこ草津キャンパス, 2008 年 1 月 14 日.

■ 平成 20 年度

15. H. Kamioka, Y. Moritomo, W. Kosaka, S. Ohkoshi, “Time-resolved spectroscopy of Fe-Co nano particle”, International Conference on Recent Optical Materials (ICROM2008), 東京, 2008 年 4 月 3, 4 日.
16. H. Kamioka, Y. Moritomo, W. Kosaka, S. Ohkoshi, “Charge transfer processes in cyano-bridged transition metals”, The 8th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter (EXCON'08), 京都, 2008 年 6 月 22-27 日
17. 上岡隼人, 中田文也, 守友浩, “価数制御された Co-Fe シアノ錯体膜における過渡吸収スペクトルの観測”, 日本物理学会 2008 年秋季大会, 岩手, 2008 年 9 月 20-23 日
18. H. Kamioka, F. Nakada, K. Igarashi, Y. Moritomo, “Transient photo-induced phenomena in vacancy controlled Co-Fe cyanides”, The 3rd International Conference on Photo-Induced Phase Transitions and Cooperative Phenomena (PIPT2008), 大阪, 2008 年 11 月 11-15 日.
19. 中川剛志, 福山祥光, 安田伸広, 大澤仁志, 金廷恩, 加藤健一, 中田文也, 上岡隼人, 田中義人, 木村滋, 田中均, 高田昌樹, 大越慎一, 守友浩, “Structural dynamics of Co-Fe cyanide film as investigated by Synchrotron-radiation X-ray pulse”, 日本物理学会 2009 春第 64 回年次大会, 東京, 2009 年 3 月 27-30 日
20. H. Kamioka, F. Nakada, K. Igarashi, Y. Moritomo, “Time-resolved Spectroscopy of Fe-Co cyanide Films”, The Second International Symposium on Interdisciplinary Materials Science (ISIMS-2009), Tsukuba International CongressCenter, Tsukuba, March 9 -10, 2009.

■ 平成 21 年度

21. T. Shibata, and Y. Moritomo, “Functionality of geterojunction of Prussian blue analogues”, The 2nd Tsukuba-Shinchu Bilateral Symposium on Advanced Materials Science and Technology (TSAMS2009), Tsukuba, Oct. 11-12, 2009.
22. H. Kamioka, T. Shibata, and Y. Moritomo, “Dynamics of photo-induced phase transition in Co-Fe cyanide films”, The 2nd Tsukuba-Shinchu Bilateral Symposium on Advanced Materials Science and Technology (TSAMS2009), Tsukuba, Oct. 11-12, 2009.
23. T. Igarashi, T. Matsuda, J. E. Kim, and Y. Moritomo, “Structual phase transition

- induced by hole-doping in Co-Fe cyanide”, The 2nd Tsukuba-Shinchu Bilateral Symposium on Advanced Materials Science and Technology (TSAMS2009), Tsukuba, Oct. 11-12, 2009.
24. Y. Kurihara, H. Kamioka, and Y. Moritomo, “Valence-differential spectroscopy of Fe-Fe cyanide film”, The 2nd Tsukuba-Shinchu Bilateral Symposium on Advanced Materials Science and Technology (TSAMS2009), Tsukuba, Oct. 11-12, 2009.
 25. Y. Abe, H. Tanida, T. Uruga, and Y. Moritomo, “Optical spectra of $(K_{1-x}Na_x)_{0.35}Co[Fe(CN)_6]_{0.74} \cdot xH_2O$ ”, The 2nd Tsukuba-Shinchu Bilateral Symposium on Advanced Materials Science and Technology (TSAMS2009), Tsukuba, Oct. 11-12, 2009.
 26. T. Matuda, J. E. Kim, H. Tanida, T. Uruga, and Y. Moritomo, “Cation exchange induced phase transition in cobalt(II) hexacyanoferrate(II)”, The 2nd Tsukuba-Shinchu Bilateral Symposium on Advanced Materials Science and Technology (TSAMS2009), Tsukuba, Oct. 11-12, 2009.
 27. T. Matuda, J. E. Kim, K. Ohoyama, and Y. Moritomo, “Thermal expansion phenomena in Prussian blue analogues”, The 2nd Tsukuba-Shinchu Bilateral Symposium on Advanced Materials Science and Technology (TSAMS2009), Tsukuba, Oct. 11-12, 2009.
 28. 上岡隼人, 柴田恭幸, 守友 浩, “Co-Fe シアノ錯体膜の過渡吸収分光とその温度依存性”, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 熊本大学, 2009 年 9 月 25-28.
 29. Y. Tanaka, T. Ohshima, Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. Kim, H. Osawa, S. Kimura, T. Togashi, T. Hara, H. Kamioka, Y. Moritomo, H. Tanaka, M. Takata, H. Sengoku and E. Nonoshita, “High-precision time delay control with continuous phase shifter for pump-probe experiments using synchrotron radiation”, The 10th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation, Melbourne, Australia, Sept. 27-Oct. 2, 2009.

(4)知財出願

①国内出願 (4 件)

1. “X 線回折データの MEM 構造解析によるポテンシャルを実験的に求める方法”, 高田昌樹, 田中宏志, 財団法人高輝度光科学研究センター, 2005 年 6 月 24 日, 特願 2005-184553
2. “高精度クロック・トリガ連続遅延装置”, 大島 隆, 田中義人, 財団法人高輝度光科学研究センター, 2006 年 3 月 13 日, 特願 2006-067346
3. “微細物性加工方法および微細物性加工装置”, 守友 浩, 金 廷恩, 加藤健一, 高田昌樹, 財団法人高輝度光科学研究センター, 2007 年 7 月 23 日, 特願 2007-191255
4. “シアノ架橋金属錯体の微細加工方法およびシアノ架橋金属錯体の微細加工装置”, 守友 浩, 上岡隼人, 財団法人高輝度光科学研究センター, 2008 年 10 月 31

日, 特願 2008-280711

その他 0 件

②海外出願 (0 件)

(5)受賞・報道等

①受賞

1. Y. Kuroiwa, H. Fujiwara, A. Sawada, S. Aoyagi, E. Nishibori, M. Sakata, M. Takata, H. Kawaji and T. Atake, 2005 年池田賞 論文賞 受賞, 2005 年 5 月 26 日.
2. 黒岩芳弘, 平成17年度 日本結晶学会 学術賞 受賞, 2005 年 12 月 6 日.
3. 守友 浩 第38回市村学術賞貢献賞 受賞 2006 年 4 月 28 日.
4. 安田伸広, 金物浩史, 小澤芳樹, 鳥海幸四郎, 村山美乃, 木村滋, 金廷恩, 福山祥光, 加藤恵一, 佐藤直樹, 黒岩芳弘, 田中義人, 守友浩, 高田昌樹“放射光マイクロビームによる極微小単結晶内での結晶相反応解析手法の開発” 日本化学会第 87 春季年会優秀講演賞 受賞 2007 年 4 月 25 日.
5. 加藤健一 第 12 回日本放射光学会奨励賞, 放射光粉末回折法による光誘起構造物性の研究, 2008 年 1 月 12 日.

②マスコミ(新聞・TV等)報道

1. 日刊工業新聞, 日経産業新聞, 2006 年 3 月 27 日, 「結晶内の“ひずみ”を高速 X 線ストロボ撮影でキャッチ - レーザー照射で生じたひずみを音響パルスエコーとして観測 -」
2. 科学新聞(科学技術総合・4 面), 2006 年 10 月 27 日, 「DVD-RAM の記録速度を支配する構造の謎を解明 - さらなる記録速度向上への材料設計の指針を提示」
3. 日刊工業新聞(科学技術・19 面), 2007 年 5 月 14 日, 「化合物の磁性自在制御」
4. 日経産業新聞(先端技術・9 面), 2007 年 5 月 14 日, 「光一種類でオンオフ」
5. 朝日新聞(科学・23 面), 2007 年 5 月 18 日, 「光で磁性を制御」
6. 化学工業日報(科学技術・10 面), 2007 年 5 月 21 日, 「単色光のオンオフで化合物の磁性制御」
7. 日経産業新聞(先端技術・11 面), 2007 年 10 月 2 日, 「強誘電体メモリー耐久性構造を解明」
8. 日刊工業新聞(科学技術・23 面), 2007 年 10 月 3 日, 「鉛フリーのビスマス系強誘電体高耐久性の仕組みを解明」
9. 日刊工業新聞(科学技術・21 面), 2007 年 10 月 29 日, 「1兆回の使用に耐える

強誘電体メモリー材料」

10. 化学工業日報(電子部材・5面), 2008年3月14日, 「相変化型光ディスク材料結晶化過程の観測成功」
11. 日経産業新聞(先端技術・8面), 2008年3月14日, 「DVD データ消去の瞬間」
12. フジサンケイ・ビジネスアイ(企業・5面), 2008年3月14日, 「DVD 材料の構造変化観測」
13. 電波新聞(1面), 2008年3月17日, 「光ディスク材料の超高速構造変化リアルタイムに観測」
14. 化学工業日報(総合・11面), 2010年1月7日, 「電子と原子の超高速運動を同時計測」
15. 電波新聞(4面), 2010年1月12日, 「電子と原子の超高速運動同時計測に成功」
16. 科学新聞(4面), 2010年1月15日, 「電子と原子の超高速運動 SPring8 で同時計測」
17. 日刊工業新聞(科学技術・大学・29面), 2007年10月29日, 「電子と原子の超高速運動 同時計測し関連解明」

③その他(雑誌研究紹介記事)

1. Newton 2007年1月号13ページ「DVD データ消去のしくみをはじめて解明」

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

- ・ 出願した特許(特願 2006-067346)について実施権許諾を行い、「高精度高周波遅延器」が(株)キャンドックスシステムズにより製品化された。

§6 研究期間中の主な活動(ワークショップ・シンポジウム等)

“ワークショップ、シンポジウム、その他チーム内ミーティング(主なもの)を行った場合、月日、名称、場所、参加人数、目的や内容などを記入。”

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2005/1/27	高田 CREST キックオフミーティング	SPring-8	25名	・研究代表者挨拶&メンバー紹介(高田昌樹) ・CREST「物質現象」領域 研究統括挨拶(田中通義) ・高田昌樹チーム研究計画概要説明(田中昌樹) ・木村滋チーム研究計画概要説明(木村滋) ・田中義人チーム研究計画概要

				説明(田中義人) ・鳥海幸四郎チーム研究計画概要説明(鳥海幸四郎) ・守友浩チーム研究計画概要説明(守友浩) ・DVD 解析進捗状況(小原真司) ・JASRI 研究調整課からの連絡(国武新) ・CREST ホームページについて(田尻寛男) ・その他連絡事項 & 閉会挨拶(高田昌樹)
2005/5/9	第 2 回高田CREST 研究会	SPring-8	24 名	・現状報告(高田昌樹) ・時間分解のためのタイミング同期について(田中義人) ・回折系の設計の進捗状況について(木村滋) ・微小結晶回折実験及び 40XU のビームタイムスケジュールについて(安田伸広) ・これまでの研究と今後の研究計画(金廷恩) ・時間割XAFS実験と化学反応現象の研究(村山美乃) ・ピンポイント構造計測への期待(松永利之) ・ピンポイント構造計測への期待(中田正文) ・事務局より(西川尚美) ・JSTより(守護嘉朗)
2005/9/13	第 3 回高田CREST 研究会	SPring-8	24 名	・CREST研究ハッチについて(安田伸広) ・2005Aでのテスト実験結果について(金廷恩) ・今後の予定/研究計画について:回折系の導入(木村滋) ・今後の予定/研究計画について:レーザー照射、時分割測定(田中義人) ・DVD材料の構造研究成果について(小原真司)
2006/1/31	第 4 回高田CREST 研究会	SPring-8	27 名	・2006 年の研究方針と目標達成について(高田昌樹) ・2005Bでの実験結果について(安田伸広) ・ピンポイント構造計測装置の立上げ計画(木村滋) ・超短パルスレーザー装置の立上げ、タイミング系評価とテスト実

				験(田中義人) ・Of-line/On-line モニターシステム、TTF-CAの追試を目指して(守友浩) ・極微小単結晶構造解析の立上げと評価(鳥海幸四郎) ・新しい放射光モニターのCRESTへの提案(青柳秀樹) ・2006A期の実験計画(安田伸広)
2007/11/19	H16 年度採択 高田 CREST サイトビジット	SPring-8	15 名	・プロジェクト成果概要説明と今後の取り組み(高田昌樹) ・マイクロビーム測定技術開発の進捗状況(木村滋) ・DVD アモルファス化条件探索状況(田中義人) ・光誘起現象のピンポイント構造計測の状況(守友浩) ・ナノ結晶構造解析の進捗状況(鳥海幸四郎) ・研究統括・アドバイザーによる審議 ・高田研究チームメンバーも加えた総合討論
2008/2/20	高田 CREST チーム内ミーティング	SPring-8	5 名	DVD の研究方針についての検討:松下電器メンバー(山田、松永)とDVD の時分割実験に関する今後の方針を検討した。
2008/3/10	高田 CREST セミナー	SPring-8	12 名	ドイツの Institut für Festkörperforschung から Robert O. Jones 博士を招聘し、 "Density functional calculations for Ge/Sb/Te alloys: How can theory help experiment? How can experiment help theory?" と題したセミナーを開催し、技術討議を行った。
2008/5/13	高田 CREST チーム内ミーティング	SPring-8	6 人	1. 新人紹介 2. 前回 TL 会議の議事録承認 3. 事務連絡(今年度の予算などについて) 4. 4 月の実験結果報告 5. 5/17 の JST 報告会準備について 6. 5 月以降の BeamTime について
2008/6/18	高田 CREST チーム内ミーティング	SPring-8	7 人	東京大学 唯準教授(現在所属分子研)をお招きし、触媒反応のピンポイント構造計測に関する研究計画を検討した。

2008/11/10	H16 年度採択 高田 CREST サイトビジット	SPring-8	15 人	・プロジェクト成果概要説明と今後の取り組み(高田) ・DVD 結晶成長初期過程の解析結果について(田中) ・シアノ架橋金属錯体膜の時分解 X 線回折結果について(守友) ・ナノ結晶構造解析と試料マニピレーションについて(鳥海) ・パルス電場印加による時分割 X 線回折計測について(木村) ・研究総括・領域アドバイザーによる審議 ・高田研究チームメンバーも加えた総合討論 ・BL40XU CREST ハッチ&高速 DVD 試料回転装置見学
2009/1/14	高田 CREST チーム内ミーティング	パナソニック(株) 松心会館	7 人	- DVD 相変化材料の研究に関する、パナソニック・グループとの打ち合わせ。 ・CREST 研究の進捗状況と今後の方針(高田) ・DVD 相変化初期過程の構造解析状況(田中義) ・電場印加による時分割構造計測の準備状況(木村) ・討論
2009/6/22	H16 年度採択 高田 CREST サイトビジット	SPring-8	15 人	・プロジェクト最終評価に向けての取り組み(高田) ・時分割測定技術の総括および DVD 結晶成長初期過程の解析進捗状況(田中) ・シアノ架橋金属錯体膜の時分解 X 線回折結果について(守友) ・CZO 触媒反応回折実験結果と試料マニピレーションについて(鳥海) ・マイクロビーム技術の総括およびパルス電場印加による時分割 X 線回折計測について(木村) ・研究総括・領域アドバイザーによる審議 ・高田研究チームメンバーも加えた総合討論
2010/3/15	高田 CREST チーム内ミーティング	パナソニック(株) 松心会館	10 人	「研究成果の社会還元促進策」に関する、パナソニック、ソニー、理研、JASRI の打ち合わせ ・各研究機関からの実施状況の報告 ・CREST 終了に向けての活動の

				確認 ・今後の取り組みに関する討議
--	--	--	--	----------------------

§ 7 結び

1) 研究目標の達成度、成果の意義

研究目標の達成度は、90%以上であると自己評価する。本研究により、放射光の時分割計測のノウハウ及び、光源性能を活用するためのキーポイントは、研究開始当初に予想されなかったものも多かった。特に、科学的に意味のある時分割計測には、単なる時分割計測ではなく、マイクロビームと組み合わせたX線ピンポイント構造計測が必須であること、そして SPring-8 の光源安定性がその性能を担保していることがわかったことは、非常に大きな意義を持っている。

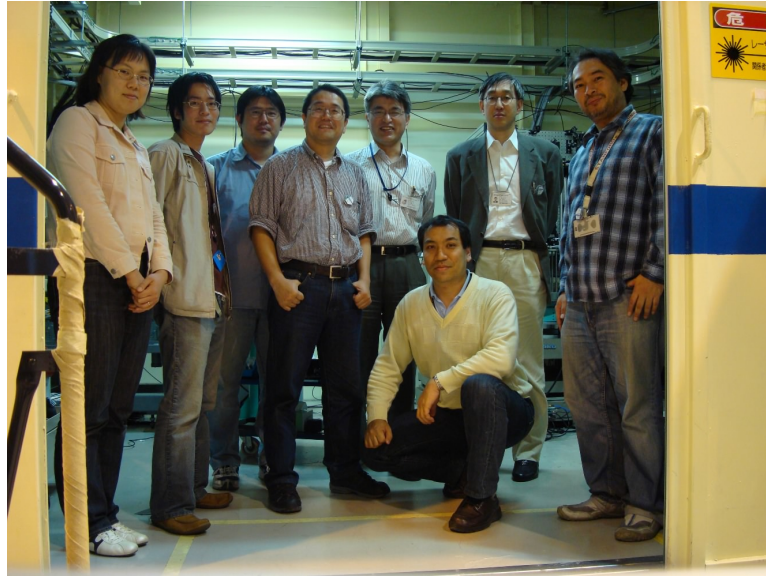
本研究が契機となり、当初は計画に参加していなかった研究者による応用研究の拡がり生まれ、単なる研究グループのための成果ではなく、SPring-8 の新しい研究ニーズを引きよせ、研究シーズを開拓したことも意義が大きい。

例えば、パナソニック(株)とソニー(株)と研究代表者が所属する理化学研究所播磨研究所による「最先端研究開発支援プロジェクト」など各種プロジェクト研究の具体的な計画立案と申請へと結びついている。今後は、パナソニック(株)グループを中心にソニー(株)グループと本研究グループを加え、本装置を活用した応用研究を、SPring-8 長期利用課題として申請している。また、本研究の基本コンセプトが触媒化学のダイナミクスの研究への応用に波及した、ピンポイントXAFSの計測技術開発も、燃料電池の触媒開発を目指して始まっている。現在、NEDO の「次世代燃料電池開発プロジェクト」として試験研究が終了し新たなプロジェクトへの参画を計画している。そして、SPring-8 に新たに建設された「東大アウトステーションビームライン」でも「ピンポイント計測」という用語が使われており、「ピンポイント計測」が、色々なところで用語として定着しつつあることは喜ばしいことである。

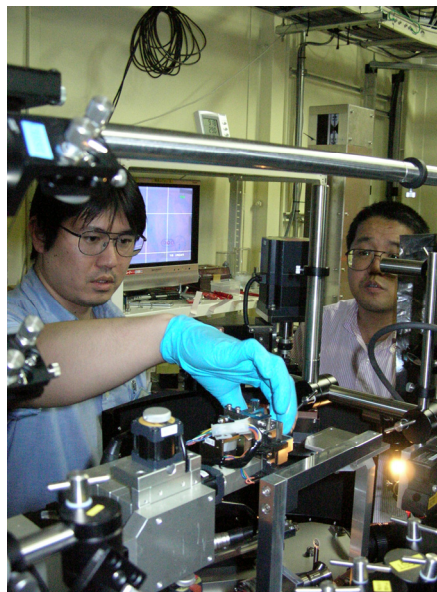
プロジェクトの運営については、当初、計測技術的なブレークスルーの難しさと、応用研究テーマの絞り込みの難しさから、計画目標達成について懸念が示され、度重なるサイトビジットと、領域アドバイザーとの議論の積み重ねにより、最終的には目標達成を見ることができた。この事は、逆に、本研究の進め方を根本から議論し直し、ゴール設定を改めて覚悟を持って行う事により、研究計画を強固なものにし、グループのメンバーの結束を強くした。以上の事も含め、本研究を通して、プロジェクト研究について、研究計画の立案、遂行の戦略、グループの運営などについて学んだ点は多い。

本研究では、適宜、追加予算を認めていただいたことは、研究遂行上、大きな助けとなった。また、採用したポスドクは、全て、次のポジションを得ることができた。本研究がきっかけで、木村滋研究員はJASRI 利用研究促進部門でナノテク研究グループを立ち上げ、ポスドクの大沢、福山らとともに、本研究を発展させた次世代のピンポイント構造計測の開発に向けた研究活動も開始している。海外の放射光施設に比べて出遅れ気味であったパルス特性を活かした時分割計測技術は、本研究が採択されたことで、マイクロビームと組み合わせた「ピンポイント構造計測」が実現したことで、計測技術的には一歩先んじたと見えよう。

最後に、本研究遂行にあたり、適切なご指導を頂いた、領域アドバイザーの先生方に深く謝意を表す。また、本研究の技術開発を、陰で支えてくださった、JASRI加速器部門、光源光学部門の方々と、円滑な運営にご協力頂いた、JASRI研究調整部、並びに、理化学研究所、播磨研究所の関係部署の方々に感謝いたします。



中間評価直前に、DVDの回転試料台を用いたX線ピンポイント構造計測に初めて成功した日には、その成功を記念して撮影した写真。これが、本研究の目標達成に向けての転換点となった。

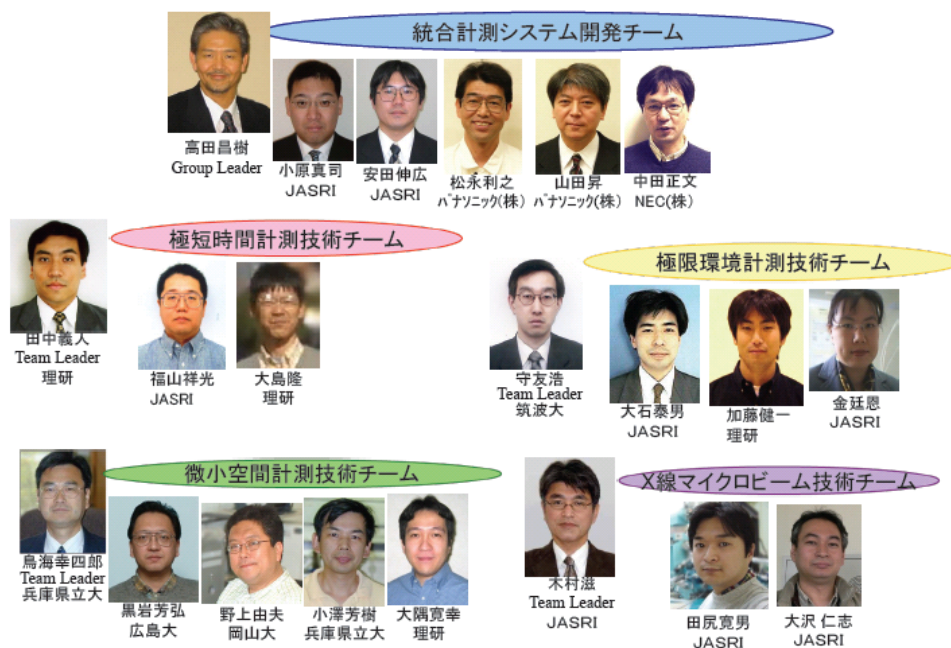


実験中の安田、福山研究員



専用ハッチ内のピンポイント構造計測装置の写真

ピンポイント構造計測グループ





SPring-8

Real-Time Observation of Nanosecond Crystal Growth Process in DVD Materials

The first experiment of nanosecond scale time-resolved pump and probe X-ray diffraction in SPring-8 has been conducted for the phase change phenomena of DVD-RAM (digital versatile disc-random access memory) materials. The work was carried out by the “X-ray pinpoint structural measurement” system developed at BL40XU high flux beamline.

The X-ray pinpoint structural measurement system is a pilot project organized by Japan Science and Technology Agency (JST) as the Core Research for Evolutional Science and Technology (CREST) started from 2004 and will be completed by 2009. The aim of the project is to achieve pico-second time resolved X-ray diffraction experiment using sub-micron scale beam. This is why the project is termed “pinpoint”. The specialists of accelerator science, laser physics, X-ray optics, diffraction physics, crystallography and chemistry are joined to this project from the several institutes, i.e. JASRI/SPring-8, RIKEN SPring-8 Center, Matsushita Electric Industrial, Tsukuba University and University of Hyogo. The aimed specification of the X-ray pinpoint structural measurement are ~ 100 nm spatial resolution and ~ 40 ps time resolution [1]. To ensure the precision of the time resolution, we devised the new precise timing control system, which allows us to keep the timing accuracy within 5 picosecond in any case [2].

Figure 1 shows that how the X-ray pinpoint structural measurement looks like in the case of the DVD-RAM experiment mode. The amorphous-crystal phase change, utilized for optical memory in DVD-RAM is still unknown mysterious and attractive phenomena from the viewpoint of structural materials science. In order to find out much faster phase-change materials, the structural mechanism through the fast phase change of DVD-RAM materials has been strongly required to solve.

The time-resolved diffraction data have been obtained for crystallization from as-deposit amorphous phase of DVD materials, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) and $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ (AIST). The optical reflectivity measurement was also carried out simultaneously to explore the mutual relation between the structure and optical property changes (see Fig.2). The result revealed, for the first time, significant difference in crystalline process for GST and AIST [3]. Consequently, the X-ray pinpoint structural measurement system is now close to the completion in SPring-8. The system which is an integration of the time-resolved experiment and sub-micron beam technique will be applied after its completion such as photo-induced phenomena, structural change under applied AC electric field, etc.

Y. Tanaka (RIKEN) & S. Kimura (JASRI)

- [1] S. Kimura et al., AIP conference proceedings **879**, 1238 (2007).
 [2] Y. Fukuyama, Y. Tanaka, et al., Rev. Sci. Instrum. **79**, 045107 (2008).
 [3] Y. Fukuyama et al., Appl. Phys. Express, **1**, 045001 (2008).

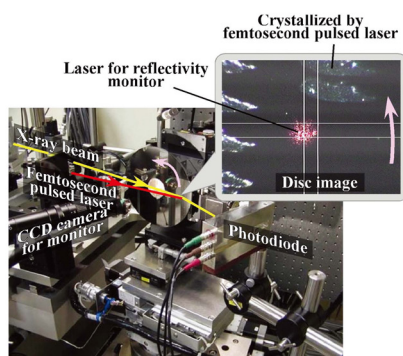
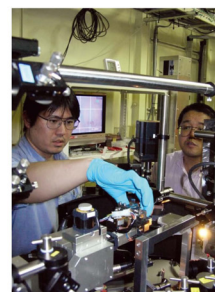
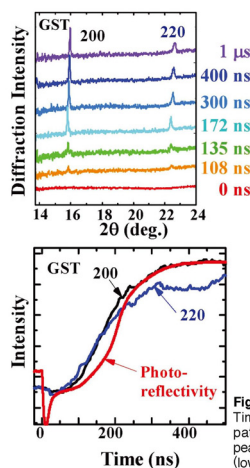


Figure 1. Photograph of the time-resolved structural measurement system for DVD-RAM materials. A DVD disc is rotated during the measurement to supply the virgin amorphous surface.



Snapshot at the pinpoint structural measurement system.

Figure 2. Time-dependent X-ray diffraction patterns (upper) and diffraction peak intensity and photoreflectivity (lower) for GST.

SPring-8 www.spring8.or.jp

Journal of Synchrotron Radiation に掲載された、「X線ピンポイント構造計測」の成果を取り上げた SPring-8 の広告記事