

「物質現象の解明と応用に資する新しい計測・分析基盤技術」

平成 16 年度採択研究代表者

高田 昌樹

((独) 理化学研究所播磨研究所 主任研究員)

「反応現象の X 線ピンポイント構造計測」

1. 研究実施の概要

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

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

プロジェクト三年目である平成 18 年度は、これまで独立のビームラインで開発研究を行っていた 5 つのグループ(高田 G、木村 G、田中 G、守友 G、鳥海 G)が、開発技術を BL40XU の新設ハッチ内に導入した「ピンポイント構造計測装置」に移植した。また、DVD 結晶成長過程の時間分解 X 線回折測定にも成功した。本年度成果をさらに発展させるため、平成 19 年度は、時分割計測技術とマイクロビーム(空間)技術を個別に確立させることを最優先目標として集中的に取り組む予定である。そして、応用研究テーマについては、「時分割実験による DVD 材料の結晶アモルファス相変化の機構解明」を最優先テーマとし、チーム全体として実施する。

2. 研究実施内容

プロジェクト三年目である平成 18 年度は、これまで独立のビームラインで開発研究を行っていた 5 つのグループ(高田 G、木村 G、田中 G、守友 G、鳥海 G)が、開発技術を BL40XU の新設ハッチ内に導入した「ピンポイント構造計測装置」に移植した。また、応用研究として DVD 結晶成長過程の時間分解 X 線回折実験にチーム全体で取り組んだ。以下に各研究グループの研究実施内容を記す。

高田研究グループは、X 線ピンポイント構造計測の実用材料への応用を担当した。具体的には、DVD-RAM として高速動作する $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ と高速動作しない GeTe の結晶・液体・アモルファス相の回折パターンを測定し、得られた結果を解析した。その結果、アモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ は結晶に存在する 4 員環(4 つの原子が隣の原子と 2 本の手で結合した正方形ユニット)の秩序が大きな偶数

員環ユニット(6、8、10 員環)として保持されていることを明らかにした。この特徴は $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 固有のもので、DVD-RAM として高速動作しないアモルファス GeTe では結晶に存在する4員環の多くは奇数員環ユニット(3、5、7員環)に変化していた。このことは、アモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ はわずかな結合の組み替えによって、容易に小さな4員環へと変化でき、アモルファスから結晶へと高速に変化(消去)することができることを示唆するものである。本研究成果は Applied Physics Letters に掲載され、科学新聞(2006年10月27日)、科学雑誌ニュートン(2007年1月号)でも紹介された。

木村研究グループは、昨年度に導入した高精度回折計で利用する X 線マイクロビームの形成を実施した。高精度回折計で利用できるX線マイクロビームを形成するため、2種類のゾーンプレート(ZP1, ZP2)を設計し、導入した。ZP1 は 15keV での回折効率を重視して作成したもので、吸収体に Ta を使用した場合の最大の回折効率 26%が得られる仕様になっている。ただし、最外周ゾーン幅が広いので、得られるビームサイズは $1\mu\text{m}$ 程度である。したがって、鳥海チームが中心となって進めるサブミクロンサイズの単結晶構造解析に主に利用する。一方、ZP2 は 100 nm を切るマイクロビームを実現するために作成した。Ta 厚さが薄いので、8keV で 12%の回折効率しか得られないが、空間分解の必要な実験に利用する。ZP1 で形成したX線マイクロビーム(15keV)のビームサイズは、垂直方向 $1.4\mu\text{m}$ 、水平方向 $2.4\mu\text{m}$ が達成されている。また、集光ビームのフラックス密度は 3×10^{14} pts/s/mm² であり、本集光光学系の利用によって約 1000 倍のフラックスが得られた。一方、ZP2 による集光実験では、現状約 300 nm まで集光できることを確認した。しかし、予定した 100 nm 以下は、まだ達成されていない。原因は熱的な問題などいくつか考えられる。原因特定には放射光を用いたさらなる試験測定が必要であるが、限られたビームタイムを、本問題解決に割り当てることができていない。これは、平成 16 年 12 月に行われたサイトビジットにおける研究進捗状況報告会において、当初計画の見直しを検討することとなり主たる研究目標である DVD の時分割実験を最優先して行う事になったためである。この計画変更によりマイクロビーム技術開発の完了時期を半年程度、後ろにずらすこととし、平成 19 年度中に 100 nm を切るビームサイズを実証する。

田中研究グループは、田中研究グループは、ピンポイント構造計測装置における時間分解測定技術および手法の開発と、その有用性を示すための実験を行った。

- ・レーザーポンプ・放射光プローブ測定系の開発、整備を進めた。BL40XU に設置したフェムト秒レーザーの出力パルスと放射光パルス間の時間遅延を高精度で制御するための高周波遅延回路を開発した。ヒ化ガリウムの単結晶表面にレーザーパルスを照射したときに起こる過渡的な膨張をブラッグ反射強度の変化としてとらえ、時間同期精度の評価を行った。結果、十ピコ秒以内の時間精度で同期が達成されていることがわかった。また、ヒ化ガリウム単結晶基板の裏面で反射して現れるパルスエコーの時間間隔を評価し、その遅延時間精度の高さを示した。

- ・光刺激により永続的に相転移を起こす現象に対して時間分解測定が行えるよう、測定試料をレーザーショットごとに移動させる回転試料台を製作した。高田研究グループと共同で、DVD 媒体である $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ と AIST(Ag, In, Sb, Te の化合物) の結晶化過程について時間分解X線回折測定を行い、この手法の有用性を示した。その際、マルチチャンネルスケーラー(H18 年度振替予算)を用いて時間特性を把握した上で、ねらった遅延時間でスナップショットをとる測定手順を確立した。これ

らの結晶化過程には結晶成長過程の前に、核形成過程に対応すると思われる約 100 ns の回折ピークの現れない時間帯が存在すること、結晶成長にも数 100 ns 程度の時間を要していることがわかった。

- ・守友研究グループと共同で、時間分解X線回折測定と光の反射率(吸収率)を同時に測定するシステムを構築し、DVD 媒体に対して実行、反射率変化に対応した構造変化を観測した。
- ・高繰り返し測定により、放射光X線を効率よく利用するための技術開発を進めた。H17 年度で行われた加速器での大電流バンチ運転に対応したレーザーパルスの時間制御を達成した。
- ・H18 年度追加予算で、高精度高周波遅延器の製品化(19 インチラック組み込み型)を行った。

守友研究グループは、ピンポイント構造計測装置を用いた時間分解実験の有用性を示すための試料探索を行った。

・Fe-Co シアノ錯体の時間分解分光:光誘起磁性を示す Fe-Co シアノ錯体を時間分解構造解析の有力研究対象と考え、筑波大学におけるナノ秒時間分解分光、および、SPring-8 におけるフェムト秒時間分解分光を行った。ナノ秒分光により、中間状態の存在が明確になった。この中間状態の寿命は 300ns 程度で、その後、過渡的な光誘起相へと変化する。光誘起相の寿命は試料温度(150K 以上)で制御可能である。フェムト秒分光を行ったところ、中間状態の生成効率が二桁ほど小さくなることが明らかとなった。この実験結果は、励起パルス長で光誘起相を割合を制御できることを示唆している。次年度も引き続き、この現象を探求する。

・Fe-Co シアノ錯体の光誘起相転移:これまで、Fe-Co シアノ錯体では、150K 以下の低温での永続的光誘起素転移が報告されてきた。我々は、室温で光誘起相転移が起こることを見出した。光誘起の結果できた相を明らかにするために、BL02B2 ビームラインで精密構造解析を行った。現在、構造解析中であるが、おそらくは結晶水の抜けた相であると思われる。なお、光励起前と後とでは、格子定数/磁化率/透過率が大きく変化するので、本現象を利用して光による物性加工をおこなうことができる。一通りのデータを手揃えて、特許申請を計画している。なお、本相転移は、強い X 線を照射しても誘起することが可能である。

・Co-W シアノ錯体:Co-W シアノ錯体は、光励起により相転移を起こすことが知られている。BL02B2 ビームラインで精密構造解析を行い、光誘起相の構造を明らかにした。また、光誘起相の緩和時間と活性化エネルギーを決定した。

H18 年度追加予算で、励起レーザーシステムを整備した。波長の異なった半導体レーザーの光を、光ファイバーで試料に照射することができる。本システムとピンポイント構造計測装置を組み合わせることにより、数十 μm 程度の微小結晶に光照射を行い、光誘起相の単結晶構造解析が可能となると考えられる。特に、微小単結晶を用いることにより、モザイクや試料のクラック等の問題を回避できる。また、単一結晶の振る舞いを観測することによりアンサンブル平均から開放され、相転移の振る舞いが明確になる。錯体は、光励起により相転移を起こすことが知られている。BL02B2 ビームラインで精密構造解析を行い、光誘起相の構造を明らかにした。また、光誘起相の緩和時間と活性化エネルギーを決定した。

鳥海研究グループは、X線マイクロビームと精密回折計を使用した未知物質の極微小単結晶の

構造解析の実現と構造解析の高精度化に向けて、バックグラウンドX線の低減や測定法の検討を行った。この結果、2ミクロン角の有機化合物(シチジン)について、信頼度因子 $R1=0.064$ という高精度な単結晶構造解析に成功した。また、500 nm サイズの $BaTiO_3$ の無機粉末結晶の1粒を使った単結晶構造解析にも成功した。さらに、一般に単結晶が崩壊して構造解析が困難な結晶相熱反応を起こす有機結晶 (methyl 4-(dimethylamino)benzenesulfonate) について、結晶相反応後の良質な部分にマイクロビームを照射することにより単結晶構造解析に成功し、これまで未解明であった結晶相での化学反応機構を明らかにすることができた。準単色X線(ピンクビーム)を利用した反射強度測定も行い、単構造解析が可能であることを明らかにした。サブミクロンサイズの結晶試料の取り扱いについても検討し、原子間力顕微鏡(AFM)と高分解能マニピュレータを組み合わせた微小単結晶試料計測・ハンドリングシステムを製作した。

3. 研究実施体制

(1)「JASRI」グループ

①研究分担グループ長:高田 昌樹(JASRI 主席研究員)

②研究項目

- ・ 反応現象のX線ピンポイント構造計測

第三代放射光を用いたX線ピンポイント構造計測装置を構築し、物質現象の解明と応用に資する新しい構造ダイナミクス・構造プロセス計測技術を提供すること。

(2)「理研」グループ

①研究分担グループ長:高田 昌樹(理研 主任研究員)

②研究項目

- ・ 超高速時間分解回折法の開発

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

4. 研究成果の発表等

(1)論文発表(原著論文)

- 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 $Ge_2Sb_2Te_5$: Ring statistics analogy between the crystal and amorphous states”, Applied Physics Letters, **89** (2006) 201910 (3 pages).
- 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).
- 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.
- 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.
- S. Hosoi, H. Kim, T. Nagata, K. Kirihara, 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*, in press.
- J.E. Kim, C.H. Song, H.W. Park, Ken-ichi Ohshima, Y.S. Yang, “Kinetics of crystallization in $4\text{BaTiO}_3\text{-SiO}_2$ glass”, *Materials Science and Engineering A* 449–451 (2007) 299–301.
- J.E. Kim, H.W. Choi, S.J. Kim, Ken-ichi Ohshima, Y.S. Yang, “Electrical anomaly in $2\text{SrTiO}_3\text{-SiO}_2$ glass”, *Materials Science and Engineering A* 449–451 (2007) 302–305.
- Toshiyuki Matsunaga, Rie Kojima, Noboru Yamada, Kouichi Kifune, Yoshiki Kubota, and Masaki Takata, “Crystal structures of stable and metastable $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$, an intermetallic compound in $\text{GeTe-Bi}_2\text{Te}_3$ pseudobinary system”, *Applied Physics Letters*, 89(2006)201910.
- Toshiyuki Matsunaga, Rie Kojima, Noboru Yamada, Kouichi Kifune, Yoshiki Kubota, Masaki Takata, “Structural investigation of $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$, an intermetallic compound in the $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ homologous series”, *Applied Physics Letters*, 89(2006)201910.
- 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.
- 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.
- 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* vol. 879, 1238–1241 (2007).
- 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*, Vol. 508, pp. 128 – 131 (2006).
- 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*, Vol. 45, No. 39, L1054–L1056 (2006).
- 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, 2012 (2007).1

- H.Takagiwa, E.Nishibori, N.Okada, M.Takata, M.Sakata, J.Akimitsu, “Relationship between superconductivity and crystal structure in NbB₂+x”, Science and Technology of Advanced Materials, 7 (2006) 22–25.
- Yoshiki Kubota, Masaki Takata, Ryotaro Matsuda, Ryo Kitaura, Susumu Kitagawa, Tatsuo 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.
- Hitoshi Tanaka, Masatoshi Adachi, Tsuyoshi Aoki, Takao Asaka, Alfred Baron, Shin Date, Kenji Fukami, Yukito Furukawa, Hirofumi Hanaki, Naoyasu Hosoda, Tetsuya Ishikawa, Hiroaki Kimura, Kazuo Kobayashi, Toshiaki Kobayashi, Shinji Kohara, Noritaka Kumagai, Mitsuhiro Masaki, Takemasa Masuda, Sakuo Matsui, Akihiko Mizuno, Takeshi Nakamura, Takeshi Nakatani, Takeshi Noda, Toru Ohata, Haruo Ohkuma, Takashi Ohshima, Masaya Oishi, Sigeki Sasaki, Jun Schimizu, Masazumi Shoji, Kouichi Soutome, Motohiro Suzuki, Shinsuke Suzuki, Yoshio Suzuki, Shirou Takano, Masaru Takao, Takeo Takashima, Hideki Takebe, Akihisa Takeuchi, Kazuhiro Tamura, Ryotaro Tanaka, Yoshihito Tanaka, Tsutomu Taniuchi, Yukiko Taniuchi, Kouji Tsumaki, Akihiro Yamashita, Kenichi Yanagida, Yoshitaka Yoda, Hiroto Yonehara, Tetsuhiko Yorita, Masamichi Yoshioka and Masaki Takata, “Stable top-up operation at SPring-8”, Journal of Synchrotron Radiation, 13 (2006) 378–391.
- Hiroshi Tanaka, Yoshihiro Kuroiwa, Masaki Takata, “Electrostatic potential of ferroelectric PbTiO₃:Visualized electron polarization of Pb ion”, Phys. Rev. B, 74 (2006) 172105-1 – 172105-4.

(2)特許出願

平成 18年度特許出願:0 件 (CREST 研究期間累積件数:2 件)