

「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 5 年目である平成 20 年度は、前年度までに確立した時分割計測技術とマイクロビーム技術を融合し、X 線のビームサイズ $3\ \mu\text{m}$ 、時間分解能 $40\ \text{ps}$ 、繰り返し測定の周波数 $1\ \text{kHz}$ での DVD 結晶化初期段階の時分割 X 線回折測定に成功した (Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 03A001)。その他、シアノ錯体の光誘起相転移現象の時分割構造計測、粉末単粒子のピンポイント構造計測、電場印加による時分割回折実験技術の確立、等の研究開発を実施した。

2. 研究実施内容 (文中にある参照番号は 4.(1)に対応する)

プロジェクト 5 年目である平成 20 年度は、ピンポイント構造計測技術の確立を目指し、前年度まで個別に開発を進めてきた要素技術である「時分割計測技術」と「マイクロビーム(空間)技術」の融合を実施した。また、このピンポイント構造計測装置を利用した応用研究としては、DVD 相変化過程のうち、結晶化初期段階の構造変化過程を可視化することを最優先課題とし、チーム全体として取り組んだ。これと平行して各研究グループがシアノ錯体の光誘起相転移現象の時分割構造計測、粉末単粒子のピンポイント構造計測、電場印加による時分割回折実験技術の確立、等の研究開発も実施した。以下にそれぞれの研究実施内容を記す。

1) X線のビームサイズ $3\ \mu\text{m}$ 、時間分解能 $40\ \text{ps}$ 、繰り返し測定 of 周波数 $1\ \text{kHz}$ での DVD 結晶化初期段階の時分割 X線回折測定の実現

前年度に、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 $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ 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、論文発表した (Appl. Phys. Express 1, (2008) 045001)。しかしながら、この測定では、測定データの S/N が足りず、アモルファス相の中に結晶核が生まれてくるようなごく初期の過程を評価することは出来なかった。S/N の低さは、1枚の DVD 形状の試料に対し、測定可能な総ショット数が約 3 万ショットに限定されることに起因していた。そこで、

平成 20 年度は、マイクロビーム技術と時分割計測技術を融合し、X線のビームサイズ $3\ \mu\text{m}$ 、時間分解能 $40\ \text{ps}$ 、繰り返し測定 of 周波数 $1\ \text{kHz}$ での時分割 X線回折測定法の開発を行った。本開発のキーポイントは、(1)回転の面ブレを $\pm 5\ \mu\text{m}$ 以下に抑えた高速駆動スピンドルモーターを採用した回転試料台の開発、(2)試料位置でのレーザーと X線ビームの高精度交差照準調整技術の開発、(3)レーザービーム集光による結晶化の最適条件探索、(4)繰り返しレート of 高速高精度同期技術 ($1\ \text{kHz}$) の開発であった。図 1 に開発したシステムの写真を示す。本システムにより、約 10 倍の信号強度を得ることに成功した。これらの結果に関し、3つの国際会議 (ISOM/ODS 2008, BORATE 2008¹⁰, E/PCOS 2008) において招待講演を行った。現在、この S/N の向上した測定データにより、アモルファス相の中に結晶核が生まれてくるような、ごく初期の過程の解明に挑戦している。

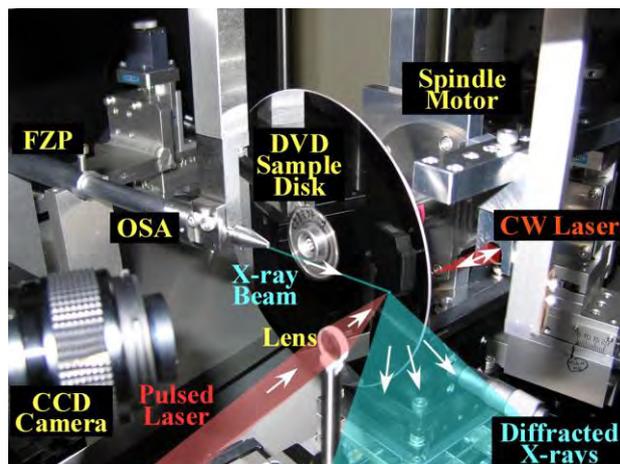


図 1 開発したシステムの写真。放射光はフレネルゾーンプレート (FZP) で集光され、ディスクに入射する。同じ位置に結晶化のためのフェムト秒レーザー (表面) と同時反射率計測用 CW レーザー (裏面) が入射する。DVD 試料ディスク表面の面ブレは $\pm 5\ \mu\text{m}$ 以下に抑えられている。

2) 各研究グループの要素技術開発

高田研究グループは、ドイツの R. O. Jones 博士のグループと共同で、理論計算 (DFT/MD) と逆モンテカルロ (RMC) シミュレーションを併用した $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ アモルファス相の精密構造解析を行った。その結果これまで我々が RMC のみで得られた構造モデルをより精密化し、回折実験と光電子分光実験結果を同時に満たす構造モデルを世界で初めて構築することに成功した。得られた結果は現在論文として投稿中である。また、時分割実験から得られた結晶化初期過程の解析を行い、はじめて二体分布関数を導き、データ解析の障害となる要因を洗い出した。また、X線ピンポイント構造計測に際して必要な静的な構造データの取得を BL02B2 の粉末測定により実施した²⁻⁵⁾。

木村研究グループは、時分割 X線回折測定とマイクロビームの組み合わせ実験の実現に不可欠な、X線マイクロビームとフェムト秒レーザービームのアライメント法の検討を行い、調整法を確立

した。また、電場印加によるデバイス構造の時分割実験を実現するため、203 バンチモード (42.4MHz) と同期可能なパルス電場印加技術、パルス電場と放射光パルスの時間同期を実現するためのタイミング観察法、等の開発を行った。

田中研究グループは、木村研究グループと共同で、数ミクロンの大きさのX線ビームと大強度バンチの時間同期技術を組み合わせて、1 kHz、試料 1 枚あたり 180 万回分の繰り返し積算測定可能な装置を開発した。この装置を用いて、代表的な DVD 試料である GST225 と AIST について、結晶成長過程の初期段階での構造解析可能な時間分解X線回折データ取得に成功した。また、同時測定法として開発した可視光の反射率測定法を用いて、この繰り返し測定装置の高い再現性を実証した。

守友研究グループは、価数制御された Co-Fe シアノ錯体薄膜の光学スペクトルを測定し、その電子構造を明らかにした。特に、高感度である価数差分分光法を開発し、吸収帯の帰属に関する曖昧さを小さくすることに成功した^{6,7)}。Co-Fe シアノ錯体薄膜において、ナノ秒-マイクロ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を行った。電荷ダイナミクスが早く立ち上がるのに対して、構造が遅れて追従することが明らかになった。この成果を PIPT2008 (Photoinduced Phase Transition に関する国際会議、大阪、2008/11/11-15) で招待講演し、Proceedings⁸⁾を報告した。

鳥海研究グループは、粉末 1 粒の構造解析の高度化・高精度化を実現した⁹⁾。これにより、100 nm サイズの BaTiO₃ の単結晶 1 粒の構造解析に成功し、R 因子が 3% 台の高精度な単結晶構造解析を達成した。また、1 ミクロンの標準シリコン単結晶を用いた構造解析において、R 因子が 1% 台の極めて高精度な構造解析に成功し、ピンポイント構造計測装置による単粒子構造解析の高い性能を証明した。さらに、触媒活性をもつ 200 nm サイズの単結晶 1 粒の構造解析を実施し、反応前後で酸素数に変化が見られることを明らかにした。

3. 研究実施体制

(1)「高輝度光科学研究センター」グループ

- ①研究分担グループ長: 高田 昌樹 (高輝度光科学研究センター、主席研究員)
 - : 田中 義人 (高輝度光科学研究センター、主幹研究員)
 - : 木村 滋 (高輝度光科学研究センター、副主席研究員)
 - : 守友 浩 (高輝度光科学研究センター、客員研究員)
 - : 鳥海幸四郎 (高輝度光科学研究センター、客員研究員)

②研究項目:

- ・反応現象のX線ピンポイント構造計測

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

(2)「理化学研究所」グループ

- ①研究分担グループ長: 高田 昌樹 (理化学研究所、主任研究員)

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)

1. 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).
2. S. Hosoi, K. Kimura, K. Kato and M. Takata, "Electron density distribution of α -gallium", *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn*, 33 (2008) 307-310.
3. 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).
4. 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.
5. 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.
6. H. Kamioka, Y. Moritomo, W. Kosaka and S. Ohkoshi, "Charge transfer processes in cyano-bridged transition metals", *Phys. Stat. Sol.* 6, (2009) 116-119.
7. 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).
8. 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).
9. 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.
10. 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, accepted.

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数：1 件（CREST 研究期間累積件数：4 件）