

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 反応現象の X 線ピンポイント構造計測
2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名 (研究機関名・職名は研究参加期間終了時点):

研究代表者

高田 昌樹 ((独)理化学研究所 主任研究員)

主たる共同研究者

田中 義人 (JASRI 主幹研究員)

守友 浩 (JASRI 客員研究員)

木村 滋 (JASRI 副主席研究員)

鳥海 幸四郎 (JASRI 客員研究員)

山田 昇 (パナソニック(株) 統括担当参事) (平成 21 年 10 月～)

川久保 伸 (ソニー(株) 部長) (平成 21 年 10 月～)

3. 研究実施概要

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、ナノ領域の原子・分子レベルでの物質構造の変化をナノ・ピコ秒オーダーの時間分解能で、非破壊でその場観察することが求められている。放射光はそのような観察を可能にする強力なプローブの一つである。特に、SPring-8 では、放射光の「高輝度」、「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ので、高い潜在能力を有している。この潜在能力を最大限に引き出して、ナノ領域の原子・分子レベルの物質構造変化をナノ・ピコ秒の時間分解能で測定するためには、ポンプ・プローブ法による高時間分割計測法を開発し、さらにサブミクロンサイズにまで放射光ビームを集光できるX線光学系を開発する必要がある。

本研究課題の目的は、物質の反応現象に伴う動的な物質構造を、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 つの「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法」を開発することである。さらに、これを用いて、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測定して反応現象と動的な物質構造変化との関係を解明することにある。

開発したピンポイント構造計測装置は、SPring-8 の BL40XU 専用実験ハッチに設置された。空間分解能の実現のためのゾーンプレートにより X 線ビームを 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の回転ブレ精度がサブミクロンの超精密回折計を開発した。また、時間幅 40 ps の放射光パルスを 1 パルス毎に正確に取り出すためのパルスセレクターと、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(20 ps)に設定できる装置を新しく開発した。このようにして開発された X 線ピンポイント構造計測装置を利用して以下の代表的な応用研究成果を得た。

1) DVD 材料のアモルファス → 結晶転移現象のナノ秒分解能での高速相変化過程の観測

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 μm 、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ことができる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X線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

することが可能となり、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、隠れた准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。

4. 事後評価結果

4-1. 研究の達成状況及び得られた研究成果(論文・口頭発表等の外部発表、特許の取得状況等を含む)

ピンポイント構造計測装置を開発しそれを用いた応用研究を行った。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 で開発された。空間分解能の実現には、ゾ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レクターで正確に 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。これを用いて、下記の応用実験を行った。

- ・ DVD 光記録材料相変化過程の時間分解 X 線回折測定とその解析
- ・ Co-Fe シアノ錯体の光誘起現象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とその解析
- ・ 粉末試料一粒(粒径 100~200 nm ϕ)からの結晶構造解析

以上の結果等を下記において発表している。

(1) 原著論文発表 (国内(和文)誌 0 件、国際(欧文)誌 70 件)

(2) その他の著作物(総説、書籍など) 11 件

(3) 主要な国内学会発表及び国際学会発表

① 招待講演 (国内会議 13 件、国際会議 27 件)

② 口頭発表 (国内会議 29 件、国際会議 17 件)

③ ポスター発表 (国内会議 8 件、国際会議 21 件)

(4) 知財出願

① 国内出願 (4 件)、② 海外出願 (0 件)

(5) 受賞・報道等

① 受賞 5 件、② マスコミ(新聞・TV等)報道 13 件、③ その他(雑誌研究紹介記事) 1 件

(6) 成果展開事例(1 件)

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。

4-2. 研究成果の科学技術や社会へのインパクト、戦略目標への貢献

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。今後は、放射光の特徴を最大限に活用すべく、本課題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。

本課題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曖昧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。

本課題により、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ことの意義は大きい。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 $1\ \mu\text{m}$ 以下の試料を利用できるメリットは非常に大きい。

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 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 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、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できる。

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。

4-3. 総合的評価

放射光X線光源の高輝度性と短パルス性を有効に活用した放射光科学における先端計測技術を開発した本課題における研究開発成果は高く評価できる。また、本成果は、現在建設が進められているX線自由電子レーザーを用いる研究で必要となる先端計測技術への橋渡しをする役割も期待でき、本課題における研究開発成果の波及効果は極めて高く、その意味でも高く評価できる。