

BL04B 2

高エネルギー X線回折

1. 概要

高エネルギー X線回折ビームラインBL04B2では、非晶質の精密構造解析、高圧下における結晶・非晶質物質の回折実験、高温・高圧下における液体の小角散乱実験及び単結晶構造解析を行うため、ランダム系ステーション、高圧ステーション、ワイセンベグカメラステーションの3つのステーションが設置されている。近年では非晶質物質材料の構造研究に対する企業からのニーズも高まってきており、全ユーザータイムの半分以上が非晶質物質の課題で占められていることから、今後の高度化においては実験ハッチ内の再構成を検討する必要がある。こういった情勢の中、本年度は、非晶質物質の迅速回折データ測定、高速相変化材料の構造解析について報告する。

2. 非晶質物質の迅速回折データ測定

ランダム系ステーションではガラス、液体、乱れた構造を持つ結晶の構造解析が主に行われており、ステップスキャン法では、1試料あたりの測定時間は平均約6時間である。ステップスキャン法は精密測定に向いているが、同時に一つの 2θ 点しか測定できないため、迅速測定に不向きである。また、非晶質物質の回折パターンは非常に微弱であることから、迅速測定を行うには好感度でかつ高検出効率の二次元検出器が必要である。以上の点からランダム系ステーションでは非晶質の回折実験には十分な約 $100\mu\text{m}$ の空間分解能を有するX線イメージングインテンシファイヤー (X線I. I.) を導入した^[1]。図1 (a) に学習院大の水野らのグループが測定した金属ガラス融体 ($\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$) の回折像を、図1 (b) に一次元化したデータを示す。融体はガスジェット浮遊炉を用いて無容器で保持されたため、試料容器からの散乱はないことが分かる。これより1sec以下の迅速測定でも回折データは十分

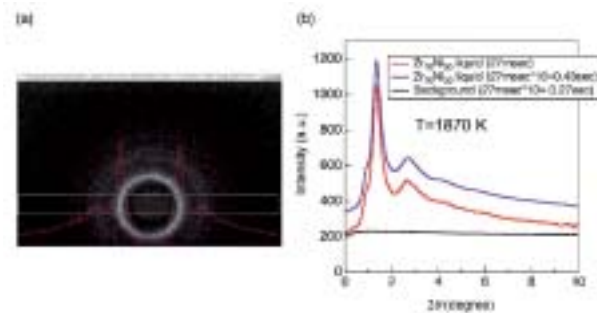


図1 $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$ 融体の回折像 (a) および一次元化されたデータ (b)。

な統計精度を有していることがわかる。今後は、検出器の構造上発生する画像歪みの補正等にも本格的に取り組み、精密測定はステップスキャン、迅速測定はX線I. I. という使い分けができ、これらのセットアップの切り替えが迅速に行えるようにする。本迅速回折測定システムは融体の結晶化及びガラス化過程の観察といった新たな研究分野の開拓が期待できる。

3. 高速相変化材料の構造解析

書き換え可能な相変化光ディスク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る。DVD-RAMではレーザー照射による結晶→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、書込み、消去は行われる。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ は20nsecのレーザー照射で相変化が終了し、しかもアモルファス (記録) 相は室温では数10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DVD-RAMの基本材料として使われてきたが、その速度、特に消去 (アモルファス→結晶) 速度を支配する因子は原子レベルでは明らかにされていなかった。そこで、高エネルギー X線回折実験データをもとに、RMCシミュレーションによりアモルファス相の構造解析を行った^[2]。その結果を図2に示す。結晶 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST)、結晶GeTe (GT) にはいずれも4つの原子が隣の原子と2本の手で結合した4員環が存在している。一方、アモルファスGSTでは偶数個の原子からなるより大きな偶数員環ユニット6, 8, 10員環が多く、結晶中の正方形ユニットの基本秩序は保持されていることがわかる。ところが、アモルファスGTでは4員環の多くは奇数員環ユニット (3, 5, 7員環)

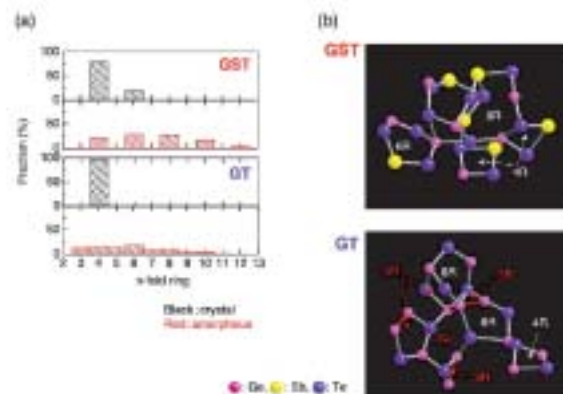


図2 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) およびGeTe (GT) のリング分布 (a) とGST, GTアモルファスの構造 (b)。

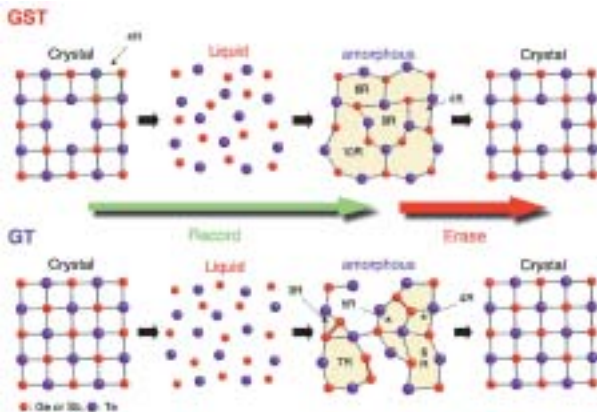


図3 Ge₂Sb₂Te₅ (GST) およびGeTe (GT) の相変化メカニズムモデル。

に変化している。この結果をもとに考えられたGST及びGTの相変化モデルの模式図を図3に示す。結晶相は液体を経由してアモルファス相になる（記録）が、この際アモルファスGSTは正方形の秩序を持った偶数員環ユニットを多数保持して形成され、わずかな結合の組み替えによって、容易に小さな4員環へと変化できるはずである。すなわち、極めて多くの結晶核が高速に生成し、アモルファスから結晶へと高速に変化（消去）することができると考えられる。一方、アモルファスGTの場合にはその構造中に多くの奇数員環を含むため、結晶GTの基本構造である4員環に戻るためには、より多くの結合の組み替えが必要になり、GSTほどの高速相変化はできなくなる。このアモルファス相において偶数員環ユニットが優先的に存在するという特徴はGTなどには見られないGST固有の構造的特徴であり、GeTeにSb₂Te₃を添加することにより引き起こされた高速相変化への鍵であるといえよう。このように、従来のアモルファス物質の構造解析の常道であった短範囲秩序の解析を超えて、リング（環）という中距離秩序の統計的分布にまで踏み込んで得られた新しい構造的知見は、次世代の新たな高速・大容量の相変化光ディスク材料の開発指針になるものと期待されている。

参考文献

- [1] S. Kohara et al, Appl. Phys. Lett. 89, 201910 (2006).
- [2] S. Kohara et al, J. Phys.: Condens. Matter 19, 50601 (2007).

利用研究促進部門

構造物性Iグループ 極限構造チーム

小原 真司、大石 泰生