

## 解 説

## フォトカソード RF 電子銃を用いた超高速時間分解 MeV 透過電子回折装置の開発

成瀬 延康・室岡 義栄・楊 金峰<sup>\*1</sup>・谷村 克己<sup>\*2</sup>

### Ultrafast Time-Resolved Electron Diffraction based on Photocathode RF Gun Generating MeV Electron Pulses

Nobuyasu NARUSE, Yoshie MUROOKA, Jinfeng YANG<sup>\*1</sup> and Katsumi TANIMURA<sup>\*2</sup>

#### Abstract

A compact electron diffractometer with a laser-driven photocathode gun generates probe electron pulses with 3 MeV in energy, temporal width less than 100 fs, and more than  $1 \times 10^7$  electrons per pulse. A single-shot transmission electron diffraction from Si single crystals has been detected with high quality and excellent signal-to-noise ratio. Energy spread and emittance characteristics of the diffractometer have been evaluated. The ultimate characteristics provides sound basis for future construction of time-resolved electron microscopes with fs-temporal resolution.

#### 1. はじめに

凝縮物質系における諸機能の発現は、その物質の凝縮様式（構造）と密接不可分に結びついている。現在精力的に展開されている、原子レベルでの物質の組成・結合様式・超格子構造等の制御を通じて新たな高次機能の発現を目指す研究（ナノテクノロジー）の多くの画期的諸成果は、この事実を改めて深く認識させている。

この構造と機能（物性）との関係は、物質設計と創製という問題ばかりではなく、特定の物質系の変化の過程の理解・制御においても極めて重要な視点である。例えば、分子系における化学反応、固体における構造相転移現象、生態系における諸エネルギー変換・情報伝達機能の発現などは、構造と機能の関係が最も重要視されるべき物質系の変化過程であり、原子レベルでの構造的知見無しに、変化の機構を解明することや新たな反応経路を設計することなどは、不可能ともいえる。

この物質構造変化の様相は、近年の超短パルス技術の進展によって大きく変貌し、今や、新たな段階に突入しており、その過程の研究を通じての新たな物質・

機能創製への展望が大きく切り拓かれつつある。その最大の駆動力は、超短時間パルスレーザー技術の革新的展開によって、凝縮系を構成する個々の原子の運動を時間分解的に直接追跡することが可能になってきた事に由来しており、反応開始前の構造から最終的な構造へと変化する途中の種々の反応中間状態に関する詳細な知見が獲得されつつある。それらの研究の典型的な対象例は、光励起が原因となって進行する種々の構造変化過程（分子系の光化学反応、生態系における光合成、固体における構造相転移、表面・界面を含む固体中の励起による局所的な原子構造変化などの誘起現象）であり、そこでは、原子の個別的もしくは集団的な運動がフェムト秒オーダーの時間スケールで進行している。これらの超高速で進行する構造動力学を伴う諸過程に対して、その構造的知見を、直接的かつ時間分解的に捕える事を可能にする実験手法が、本稿の主題とする、フェムト秒時間分解電子回折法である。

ここでは、まず、ごく最近になって発展してきたこの新しい研究手法の特徴と概略を述べた後、我々が開発してきた装置の特徴・性能を説明し、それを用いて展開している研究の中で、特に光誘起構造相転移現象に対する諸結果を概観する。

\*1 大阪大学産業科学研究所 The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University  
(E-mail: yang@sanken.osaka-u.ac.jp)

\*2 大阪大学産業科学研究所 The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University  
(E-mail: tanimura@sanken.osaka-u.ac.jp)

## 2. 時間分解電子回折の誕生と現状

フェムト秒時間領域での原子集団の動力学研究は、固体物理・分子科学・材料科学・生物学などの多くの分野が関係する重要な研究である。従来まで、構造に関する知見は、主として、可視・紫外・赤外領域における光学スペクトルの解析を通じて、間接的な知見として得られてきた。この方法で獲得された構造的知見は、従って、解析時に用いるいくつかの仮定や近似に大きく依存しており、得られた知見の曖昧さや任意性が避けられない。「解釈」としての知見ではなく、より直接的な構造情報の獲得が、強く求められてきた所以である。

物質系の構造に対する直接的な知見を獲得する代表的な手法は、言うまでもなく電子顕微鏡であり、更には、固体表面の原子構造に対しては、走査型トンネル顕微鏡がその代表例となっている。これらの手法は、原子レベルでの構造決定を可能にし、多くの重要な発見を成し遂げ、科学の新しい領域を切り拓いてきた。しかし、この原子レベルでの構造解析と超高速時間分解能を両立させることは極めて難しく、 $10^{-13}$  s以下の超高速な構造変化現象に適応する手法は、未だ実現されていない。

もうひとつの代表的な手法は、X線回折、電子回折の方法である。SPRING-8をはじめとする大型放射光施設においては、数10 ps ( $10^{-10}$  秒)の時間分解能で、種々の物質系における構造変化の直接的決定が可能となっている<sup>1)</sup>。最近では、超短フェムト秒レーザーを金属ターゲットに集光させて発生させるフェムト秒パルスX線を用いた時間分解X線回折手法が、大きな進展を見せ、動的構造変化の知見を直接的に獲得する手法として用いられている<sup>2)</sup>。しかし、X線と物質の相互作用は、例えば電子などの荷電粒子と比べると3桁程度弱く、

- 1) 回折像の撮影に長い時間を要する、
  - 2) 散乱能の小さい軽元素物質には適用できない、
  - 3) ビームコリメーションの為にレンズ系の未開発などの為にイメージングが困難で、局所構造情報が得られない、
- など、いくつかの原理的な問題を有している。

そこで着目された手法が、超高速時間分解電子回折(UED)法である<sup>3)</sup>。ノーベル賞受賞者であるカリフォルニア工科大学のZewail教授等が提唱し、主に米国・カナダで開始されたこの手法開発とそれを用いた超高速構造科学の研究は、2004年4月に、“Ultrafast Electron Microscopies”と題する全米のNational

Laboratory and University Alliance Workshopが開催されて以後、種々の系の超高速構造動力学研究の主要な実験手法として大きく発展した。その理由は、

- 1) 技術的問題の克服によって100 fs以下の時間分解能が実験室レベルで達成可能、
- 2) X線に比べて大きな弾性散乱断面積によって、回折効果の検出効率の大幅な増加と非弾性散乱による照射効果の低減が可能、
- 3) 電子顕微鏡技術開発に伴う高精度のビームのコリメーション・集光が実現可能で鮮明な回折像が測定可能、
- 4) 実験室レベルでの装置の組み込みとSTMなどの表面解析装置との有機的接続が可能、

等にある。このWorkshop以後、UEDに関連する研究成果の発表数は急速に増大し、多くの重要な成果が、Nature, Science, Physical Review Letters等の著名な学術誌に続々と発表されつつある。

これらの研究に用いられている電子ビーム源は、フェムト秒紫外レーザーパルス照射によって金属ターゲットから発生する光電子パルスを、DC的に加速するDC電子銃が主流である。しかし、実験室規模でのDC加速方式では、100 kV/cm程度が限界であり、得られる電子のエネルギーは最大で50 keV程度になる。この制限は、次の二つの問題を原理的に生み出してしまう。

第一は、空間電荷効果である。このエネルギー領域では、電子線パルス内での空間電荷効果が極めて大きくなり、単一パルス内に含まれる電子数を $10^4$ 個以下にしない限り、エネルギー分解能と時間分解能が失われてしまう<sup>3,4)</sup>。従って、フェムト秒時間領域の大強度電子線パルスの発生ができず、single-shotの測定や100 fsまたはその以下の時間分解能の実現が困難になる。第二は、測定モードの限界である。X線に比べて大きな物質との相互作用は、一方では軽元素物質にも適応できる利点であると共に、他方では、物質内への侵入が表面から数十nmに限定されるという特徴を持つ。従って、通常の試料に対しては、反射型の回折測定配置を採用せざるを得なくなり、将来的に展開されるべき原子像イメージング達成への大きな障害になる。

我々は、現在、実験的研究に主として使用されている光電子のDC加速(30~50 keV)による電子パルスの反射型電子回折装置の特性と限界、および世界の趨勢を総合的かつ徹底的に検討した。その結果、現在の反射型電子回折装置では、

- 1) 空間電荷効果の為に発生可能な電子数がパルスあたり数千個に限定され、単一パルスによる回折像測定が不可能であって、非可逆的相転移現象に適応でき

ない、

2) 空間電荷効果の存在の為、数 100 fs より短い超短時間の時間分解能が得られない、

3) 反射型回折パターン測定では多くの重要な格子配置変化が直接検出出来ない、

4) 近い将来の凝縮系物質に対する構造動力学研究の主武器となるフェムト秒時間分解電子顕微鏡の開発と実現に大きな制限を与える、

等の深刻な諸問題が原理的に解決困難であるとの結論に達し、装置開発目標を、未だ世界的に実現されていない、100 fs を切る時間分解能を有する MeV 電子を用いた透過型高精度電子回折装置の建設に置いた。特に①単一パルスによる回折像測定を実現し、非可逆的構造変化過程の研究を可能にする事、および、②透過モードでの時間分解電子回折測定を高精度で実現し、それを超高速時間分解電子顕微鏡開発の基礎とすること、が最大の達成目標である。

### 3. フェムト秒時間分解透過電子回折装置

図 1 に我々が開発した電子回折装置本体の概観図を示す。装置は、

①レーザーフォトカソードからの光電子を S バンドの RF 電場で数 MeV の相対論的領域まで瞬時に加速する電子ビーム発生部、

②超高真空中での電子回折像の高精度測定を可能にする電子ビームに対する 3 つのレンズを含む回折部、

③微弱な回折ビームを高感度に検出する検出部、から構成されている。必要な諸特性を満足する装置製作経験は、我が国の企業には皆無であり、関連研究者の経験と英知・努力を結集して独自に開発を続け、完成させたものである。

以下、本装置について、まず、RF 電子銃開発の内容を説明し、その後、透過電子回折測定部の内容を説明する。そして最後に、実際に測定された回折像の結

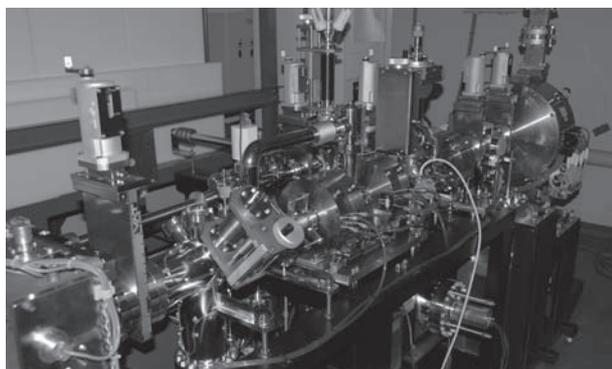


図 1 フェムト秒時間分解透過電子回折装置の概観図。右端が電子銃で左端がカメラ部

果に基づいて、レンズ系を含む全体の性能を概観する。

### 3.1 RF 電子銃の開発

#### 3.1.1 レーザーフォトカソード RF 電子銃の特徴

上に述べた空間電荷効果の制約を克服するため、加速器関連の技術開発で作成されていた高周波 (RF) 電子銃を利用する新しい高速電子回折法は、2006 年の Stanford 大学のグループによって提案されていた<sup>5)</sup>。この RF 加速方式による電子銃の特徴は、DC 加速方式と比べて 1 桁以上大きい、1 MV/cm 以上の高電場 RF 加速空洞による加速方式である。この強電場により、フォトカソードから発生した電子ビームが瞬時的に相対論的なエネルギーまで加速され、空間電荷効果によるエミッタンス、エネルギー分散とパルス幅の増大が大きく抑制される。

フォトカソード RF 電子銃<sup>6)</sup>は小型でかつ短パルス・低エミッタンスの電子ビームが発生できるメリットを有しており、リニアコライダーや X 線自由電子レーザー等の先端加速器分野だけではなく、レーザーコンプトン散乱や高速パルスラジオリシスなどのビーム応用分野<sup>7)</sup>にも広く利用されている。その幾つの特徴を挙げると、以下ようになる。

1) 現在、無酸素銅のカソードにピコ秒レーザーを照射する場合、パルスあたりの電荷量が 1 nC の時、1.2 mm-mrad の低エミッタンスの電子ビームが実現されている<sup>8)</sup>。

2) カソードに照射するレーザーのビーム径を 0.3 mm 以下に集光することにより 0.1 mm-mrad の低熱エミッタンスを実現し、極低エミッタンスの電子ビームが発生できることが明らかになってきた<sup>9)</sup>。

3) さらに、理論的シミュレーションの研究によれば、カソードにフェムト秒のレーザー光パルス照射し、RF によるエネルギー広がりを抑え、電荷量が 1 pC、パルス幅が 100 fs、エネルギー分散が  $5 \times 10^{-4}$  の短パルス高品質電子ビームが発生可能であることがわかった<sup>10)</sup>。

RF 電子銃を利用した電子線回折の最初の実験は、2006 年に SLAC<sup>5)</sup>で行われた。その後、2008 年に米国の UCLA の研究グループ<sup>11)</sup>、2009 年に中国の精華大学の研究グループ<sup>12)</sup>は、RF 電子銃を利用した専用の電子線回折装置を開発し、検証実験を行った。両グループは、RF 電子銃から発生した 2 ~ 3.8 MeV の低エミッタンス電子ビームを用いて多結晶アルミニウム膜の MeV 電子線回折パターンの測定に成功し、フォトカソード RF 電子銃を利用した電子線回折の可能性を示した。しかし、RF 電子銃からの dark current (暗電流)が多いため測定のス/N比が悪く、時間分解まで

は至っていない状況である。

我々は、フォトカソード RF 電子銃作製と短パルス電子ビーム発生の実験を生かして、フェムト秒時間分解能の MeV 電子回折装置に最適な RF 電子銃の開発研究を展開した。その為に、空間電荷効果によるパルス幅、エミッタンスの増大を支配する要因を解明し、それらを制御して、新たな低エミッタンス・短パルスフォトカソード RF 電子銃を設計・開発した。

### 3.1.2 本研究で開発した RF 電子銃の概要

図 2 に、高エネルギー加速器研究開発機構と共同研究<sup>13)</sup>で開発した新しいフォトカソード RF 電子銃を示す。RF 電子銃に、BNL の 1.6 セルの加速空洞を採用した。但し、加速空洞の高性能化と dark current の低減のため、以下のような 5 つの改良を行った。

1) 従来のフルセルに取り付けられたピン挿入型のチューナーからセル壁面を変形させる新型チューナーに変更した。また、ハーフセルにも新型チューナーを取り付け、フルセルとハーフセルのカップリング調整を容易にして、フィールドバランスがより高精度で得られるように改良した。

2) 従来のハーフセルに設置された 67° のレーザー入射ポートを取り外した。1) と合わせた 2 つの改良によりハーフセルとフルセルの軸対称性が改善され、加速空洞の Q 値が 11,000 に向上でき、従来の RF 電子銃の 1.2 倍となった。

3) ハーフセルとカソードプレートをロウ付けする構造を採用した。従来の RF 電子銃では、カソードプレートはハーフセルにヘリコフレックスで取り付けられ、カソードプレートとハーフセルの間に隙間ができ、放電や暗電流発生の原因となった。ハーフセルとカソードプレートのロウ付けにより、カソードプレートとハーフセルの間に隙間がなくなり、RF 電子銃からの暗電流を測定の限界 (0.1 pC 以下) まで低減することができた。

4) カソードプレートにカソードプラグ挿入機構を設け、フォトカソードの交換を可能にした。この機構は、新しいフォトカソード開発につながった。

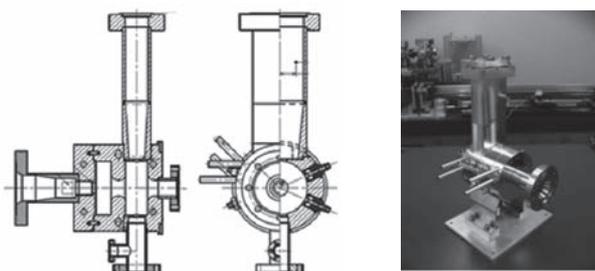


図 2 フェムト秒フォトカソード RF 電子銃

5) RF 電子銃の出口に、軸対称のソレノイド電磁石を取り付け、サンプル前の磁気レンズと組み合わせて、回折パターンを高精度で測定する為に必要な平行ビームを成形する。

本 RF 電子銃の加速空洞をピークパワー 2 ~ 8 MW の RF で駆動した場合、電子ビームの加速エネルギーは 1 ~ 3 MeV であった。RF のパルス幅は 4  $\mu$ s、繰り返しは 10 Hz である。フォトカソードに無酸素銅を採用し、光源として、フェムト秒 Ti:Sapphire レーザーの 3 倍波 (266 nm, 時間幅 90 fs) を用いた。表 1 に、フェムト秒電子銃から発生する電子ビームパラメーターの目標値を示す。

### 3.1.3 フェムト秒短パルス電子ビームの特性

RF 電子銃におけるビームダイナミクスの研究<sup>14)</sup>では、200 フェムト秒の Ti:Sapphire レーザーの UV 光パルスを利用した。パルス当たりの電荷量を変えながら、発生した電子ビームのパルス幅や Transverse (横) と Longitudinal (縦) 方向のエミッタンスを測定し、空間電荷効果によるパルス幅の増大とエミッタンスの増大を定量的に評価した。図 3 に、パルス幅、エミッタンスと電荷量の依存性を示す。カソードにダメージを与えない為に、ビーム半径は 1 mm の UV レーザーを利用した。UV レーザーの最大エネルギーは 30  $\mu$ J、レーザー光パルスの入射位相は 30° であった。電荷量を増やすと、空間電荷効果による電子ビームのパルス幅や横と縦方向のエミッタンスが線形的に増大し、それぞれの増大量は 1 pC 当たり 3.4 fs, 0.007  $\mu$ rad mm-mrad と 0.03 deg-keV であった。しかし、回折測定に利用する電荷量 (10 pC 以下) の範囲では、空間電荷効果による縦と横方向のエミッタンスの増大はほぼ完全に無視できることが実験的に明らかになった。

RF 電子銃から発生した電子ビームのパルス幅と縦方法のエミッタンスはカソードに照射するレーザーのパルス幅により決められている。ビームのエネルギー分散は縦方向のエミッタンスとパルス幅の値から算出することができる。本実験では、パルス幅 200 fs レーザーを使用したため、低電荷量 ( $\leq 10$  pC) のときの電子線パルス幅はレーザーのパルス幅と等しい。また、得られた電子線パルス幅と図 3 (c) に示す縦方向のエ

表 1 電子ビームパラメーター

Electron energy	1 ~ 3 MeV
Bunch length	100 fs
Emittance	0.1 mm-mrad
Energy spread	$10^{-4}$
Bunch charge	$10^7$ electrons (1 pC)

ミッタンスから、ビームのエネルギー分散は  $1 \times 10^{-3}$  と得られた。

横方向エミッタンスは、低電荷量の時、カソードの熱エミッタンスに支配されている。また、熱エミッタンスはカソードに照射するレーザースポットサイズ ( $\sigma_r$ ) とカソードから発生した光電子の運動エネルギー ( $E_{kin}$ ) に比例し、

$$\epsilon_{th} = \sigma_r \sqrt{\frac{E_{kin}}{m_0 c^2}}$$

となる。ここで、 $m_0 c^2 = 0.511$  MeV は電子の静止質量

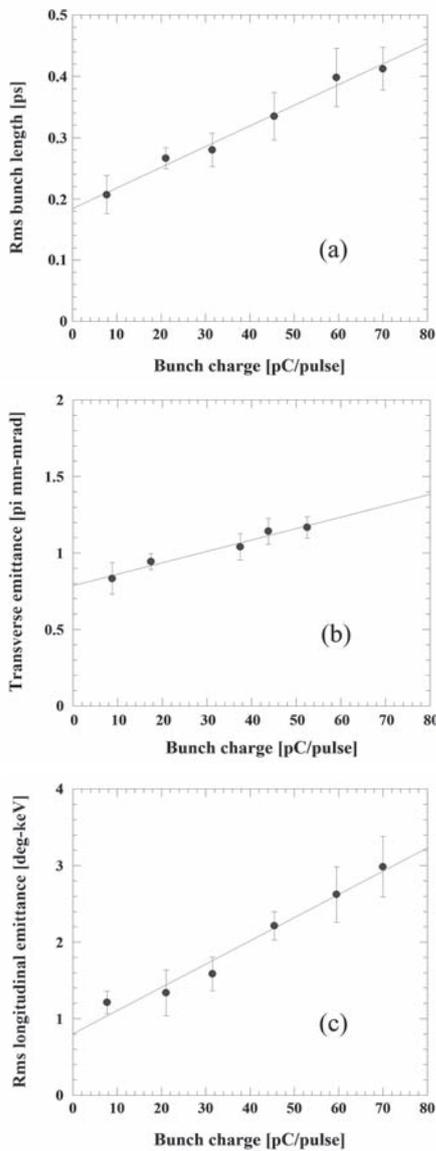


図3 フォトカソード RF 電子銃から発生した電子ビームのパルス幅 (a), 横方向エミッタンス (b), 縦方向エミッタンス (c) の電荷量に対する依存性の測定結果

エネルギーである。図3 (b) から、電荷量が 0 pC の時のエミッタンス (= 熱エミッタンス) は  $\epsilon_{th} = 0.8$  mm-mrad であり、カソードから発生した光電子の運動エネルギーは  $E_0 = 0.33$  eV となった。これにより、0.1 mm-mrad まで熱エミッタンスを減じるためには、カソードでのレーザービーム径を 0.1 mm に集光する必要があることがわかった。

電子回折測定装置の RF 電子銃においては、使用する電荷量は、高々 1 ~ 3 pC であり、又、電子ビームの発生にはパルス幅が 90 fs の UV レーザーを用いている為、より短パルス・低エミッタンスの電子ビーム (パルス幅 < 100 fs, 横方向エミッタンス ~ 0.8 mm-mrad, エネルギー分散 ~  $10^{-4}$ ) が得られている。

### 3.2 電子回折測定装置の開発

#### 3.2.1 透過電子回折測定部

3.1 で詳論したレーザーフォトカソード RF 電子銃を搭載して構築した時間分解電子回折装置の概要を図4に示す。電子銃から発生した超短電子パルスは、ソレノイドコイルでコリメートされた後、コンデンサレンズ (CL) によって厳密に制御されて試料に収束角  $\theta$  で入射する。この収束角  $\theta$  は、観測される回折像のシャープさを決定する最大要因の一つであり、典型的な透過型電子顕微鏡では  $\theta = 10^{-3} \sim 10^{-4}$  rad になっている。この特性は、発生した電子線パルスビームのエミッタンスと CL の特性の両者によって決定される。

試料を通過した電子波は、弾性的散乱をうけないゼロ次透過波と回折波に区分されるが、両者は、ディフラクションレンズ (DL) によって試料から一定の距離に位置する後焦点面 (BFP) にそれぞれ集光され、その後、プロジェクションレンズ (PL) によって結像面に拡大され結像される。この結像性の良否は、発生した電子ビームの単色性 (エネルギー分散度) とレンズ特性によって支配され、色収差や非点収差などを最小にする努力が必須となる。

通常の透過電子顕微鏡では、これらを最小にするレンズ配置が各素子の縦型配置構造によって最適化され

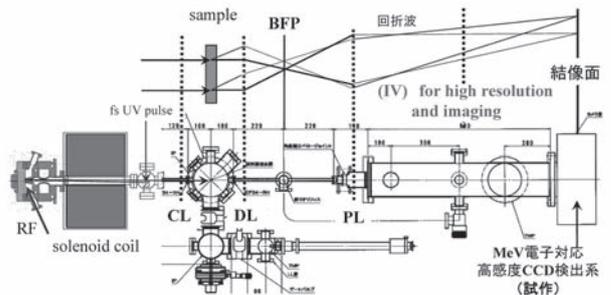


図4 電子回折部の概略と電子レンズ構成

ているが、我々が研究の目的とする固体の超高速構造動力学研究においては、試料へのレーザー光励起など、他の光学系配置を含めた厳密な調整が必要になる。従って、我々が作成した回折装置は、完全な横型配置を採っている。

これらのレンズ系を配備した回折部の試料チャンパーは、清浄固体表面の維持に必要な真空度を確保するため、 $1 \times 10^{-10}$  torr 以下の超高真空に保たれており、諸試料の導入ポート、試料処理の為に試料処理チャンパーを有している。前節で記載した良好な電子ビーム特性をはじめ、回折部の3つの電子レンズ系も十分な特性を実現しており、極めて高精度の電子ビーム制御が実現されている。

### 3.2.2 高感度 MeV 電子検出器の作製

本装置における時間分解能は、基本的に、試料に励起光として入射されるレーザーパルスとプローブとしての電子線パルスのパルス幅とその時間差のみで決定されるため、試料を通過した電子ビームの検出は、パルスの繰り返し周期である 10 Hz 以内に完了させればよく、検出器そのものの時間分解能はミリ秒以下で良い。しかしながら、超高速の電子回折測定において、回折電子波の高感度検出は極めて重要な意義を有する。特に、非可逆過程へのこの手法を実現するためには、single shot での回折パターン測定を実現する必要がある。それ以外にも、RF 電子銃開発の項で述べたように、相対論的電子ビームに対しても空間電荷効果は、時間分解能およびエネルギー分散に有限の効果をもたらすため、可能な限りパルスあたり少数の電子数での測定が望まれる。

MeV 領域の電子に対する高感度測定の困難さは、①一般的な高効率電子検出素子であるマイクロチャンネルプレートが利用できない事、②電子ビーム照射による2次元検出素子のダメージの効果を除去する事、③散乱電子ビームや2次的に発生するX線の検出器への混入を排除すること等、を効果的に実現することにある。イメージングプレートや原子核乾板などを利用する事は一つの方法であるが、結晶の詳細な軸調整やレンズ系の調整が必須とされる回折パターンの時間分解測定においては、リアルタイムでの回折像観察が必要不可欠である。

図5に、我々が試作した検出装置の概念的モード図を示す。マイクロチャンネルプレートが利用できないという制限上、①シンチレーターとしては、MeV 電子に対して高い発光効率を示す材料を用いること、②素子材料が MeV 電子に対して十分な照射耐性を有する事、③回折像測定の為に、素子が十分な空間分解能を有

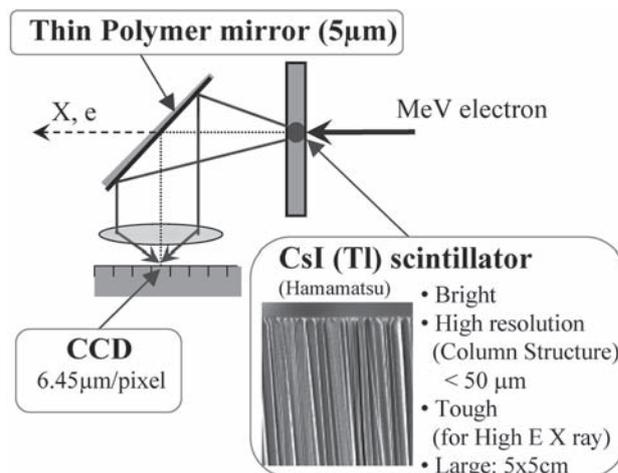


図5 MeV 電子用高感度回折波検出装置

する事、等が必須の要件になる。我々は、それらの点を考慮して、TlをドープしたCsIの柱状結晶を素子とする、浜松ホトニクス社製のFiber Optic Plateを採用した。この素子は、各発光領域の空間分解能として50 μmを有しており、回折像を拡大できるレンズ系を併用すれば、回折スポット位置の高精度測定も実現可能である。

図5に示すように、このシンチレーターを通過したMeV電子および発生したX線等は厚さ5 μmの極薄ポリマーミラーを通過させ、光信号のみを45度で反射して光学レンズでCCDの検出面に投影する。これによって、検出器への放射線の混入を除去し、明瞭な回折像検出を保証している。この検出器によって測定された回折パターンは後で紹介するが、検出系全体の検出感度としては、 $3 \times 10^{-3}$  counts/electronを達成している。使用しているCCDカメラは、現在、イメージインテンシファイアを内蔵しておらず、光電面の量子効率が30%の通常の検出器である。この検出器を、更に高性能なものに置き換えることによって、検出感度を現在の10倍以上増強する予定である。

### 3.3 本装置における各素子の同期シグナル系

装置関連項目の最後に、フェムト秒レーザー、RF共振器へのシグナル入力、およびその他の関連する諸機器類の時間的な同期システムを概説する。

全ての動力学測定においてそうであるように、フェムト秒時間領域の実験においては、超高速の時間分解能を確保するため、励起 (pump) と観測 (probe) の正確な時間差の確保が大きな問題になる。通常は、同一レーザーから出射したレーザー光を二つ (あるいはそれ以上) に分け、両者に距離の差を導入して時間差を設定する。本装置の場合も、試料励起用のレーザーパルスと構造変化観測用のプローブ用電子発生用レーザーパルスには、同様な設定がなされており、極めて

厳密な時間制御が可能である。しかし、本装置の場合、フォトカソードから放出されるフェムト秒光電子とそれを加速する S バンド RF との同期が、重要な問題になる。

図 6 に、本装置の各部分に対する時間制御のフローチャートを示す。マスタークロックは、2856 MHz の周波数の RF 発生器であり、全ての信号は、これを基に分周、遅延されている。このクロック周波数の 1/36 周期の周波数は 79.33 MHz になるが、これは市販されているサイズのフェムト秒レーザーの発振器の周波数とほぼ同程度である。従って、フェムト秒レーザーの共振器長を調整して発振周波数をマスタークロック周波数の 1/36 に一致するようにすれば、RF とフェムト秒レーザーのタイミングは完全に一致する。用いているフェムト秒レーザー発振器は、 piezo 素子を用いて共振器長を調整し、常に同一発振周波数を与える機構を内蔵しているもの（スペクトラフィジクス社 time-to-clock 方式）を用いており、実験室環境の湿度・温度変化に完全に対応して発振周波数が制御できている。

レーザー発振器からの光エネルギーは nJ/pulse 程度であり、そのままでは実験に使用することはできず、再生増幅によって、mJ/pulse 程度にまで増幅する必要がある。本装置では、1 kHz での繰り返し周期による再生増幅装置を使用しているが、この増幅器のポンプレーザーをトリガする信号も、マスタークロックを分周して 1 kHz を作り、完全に時間的に同期させた増幅を行っている。

光電子を加速する RF 電子銃への RF の供給は、10 Hz で動作する Klystron を通じて行う。この 10 Hz の周波数発生もマスタークロックに準拠しており、光電子発生用の Ti:Sapphire レーザーの 3 倍高調波と同期

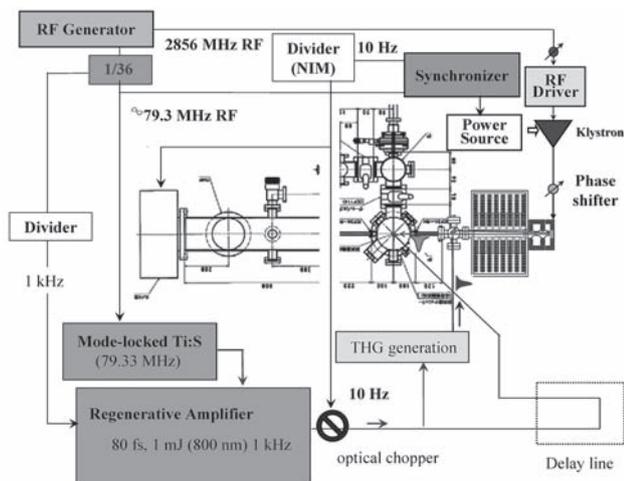


図 6 時間分解電子回折装置の時間制御図

している。更に、この 10 Hz と完全に同期した光チョッパーの導入によって、1 kHz で発生する励起用フェムト秒レーザーパルスは、対応する 10 Hz のパルスのみが試料を励起する仕組みになっている。以上のタイミング設定によって、フェムト秒時間分解能を有するレーザー光と RF との同期が完全に実現されている。

#### 4. Si 単結晶に対する測定結果

以下、本装置を用いて測定した幾つかの測定例を紹介しつつ、本装置の卓越した性能を紹介したい。

電子のエネルギーが数 MeV であったとしても、明確な回折波の干渉効果を得るためには、電子ビームが通過する試料の厚さには、大きな制限がある。典型的には、例えば Si の場合、試料の厚さは  $0.2 \mu\text{m}$  が限界であり、それ以上の厚さの試料では、多重散乱効果の増大によって、回折像が観測できなくなる。以下で紹介する測定結果は、ドライエッチング手法 (Photolithography+Plasma etching) を用いて作製した試料厚が約 180 nm の Si 試料に対して得られたものである。図 7 に電子エネルギー 2.95 MeV、パルスあたりの電子数が  $4 \times 10^6$  個の測定条件で得られた回折像を示す。

まず第一に、極めて明瞭な回折パターンが、シングルショットの測定で得られていることが大きな成果である。前述したように、RF 電子銃を利用した電子線回折の実験は、米国の SLAC<sup>5)</sup>、UCLA の研究グループ<sup>11)</sup>、更には、中国の精華大学の研究グループ<sup>12)</sup> によって、我々に先行して行われていたが、いずれの場合も、RF 電子銃からの dark current が多いため測定の S/N 比が悪く、明瞭な回折像は得られていなかった。又、UED の創始グループの一つであるカナダトロント大学では、DC 加速による 55 keV での電子ビームを用いて、50 nm の厚さの Si に対する透過回折像の測定結果を報告しているが<sup>15)</sup>、彼らの測定結果は、10 回程度の積算結果においても、その明瞭さにおいて、ここで示した

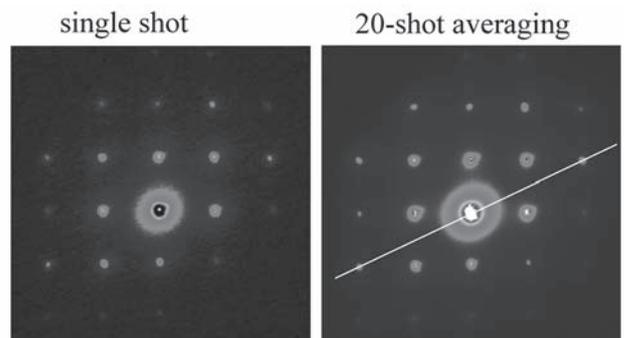


図 7 Si 単結晶に対して得られた回折像。ビーム入射は (001) 面に垂直入射

我々の回折像には遥かに及ばない。

既に前節で説明したように、回折像の明瞭さは、プローブ電子ビームの単色性、エミッタンス等のビーム特性と共に、収束角、収差等の電子レンズ系の性能を含めた測定装置全体の特性によってきまる。図7で示した結果は、我々が作製した回折装置が、そのいずれの特性においても世界最高性能を有する装置である事を明確に示している。更に重要なことは、この回折像から得られる最大の散乱波数  $q_{\max}$  が  $1.56 \text{ \AA}^{-1}$  以上に及んでいる事であり、これによって極めて広範囲の運動量空間における情報が直接検出できるという事である。今までに発表されている多くの時間分解電子回折の結果の中で、ここまでの広い運動量空間情報を獲得している例は無い。

極めて明瞭かつ広い運動量空間情報が、シングルショットで測定可能であるという我々の回折装置は、今まで不可能であった非可逆過程に対する超高速原子動力学の研究を可能にするという極めて大きな意義を有すると共に、超高速構造動力学研究における「夢の装置」である、フェムト秒時間分解電子顕微鏡の実現を、現実の課題へと転化させる大きな成果になっている。

図7の結果に基づいて、本装置のビーム特性をもう少し考察してみよう。図8は、図7で示した20回積算した回折像の白線（[620]方向）に沿った強度変化を示したものである。この曲線におけるゼロ次線は、弾性散乱無しに試料を透過してきた電子によるものであり、このゼロ次スポットの幅から、プローブビームの試料への収束角が評価できる。その値から求めた本装置における収束角は  $5 \times 10^{-5} \text{ rad}$  である。これは、通常の透過電子顕微鏡の値よりも2桁程度小さく、理想的な回折像測定の値に近い。この収束角は、我々の開発したRF電子銃の単色性・低エミッタンス特性と電子レンズ系の性能によって実現されており、極めて鮮明な回折パターンが測定可能であることに大きく寄与している。

ゼロ次以外の回折スポットの幅は、用いるプローブ電子ビームの単色性を直接反映する。我々が開発したRF電子銃は、この単色性を特徴づける量としてのエネルギー分散 ( $\Delta E/E$ ) が  $10^{-4}$  以下になるように設計されたものである。実際、図8で示す(620)スポットの幅は、ゼロ次スポットの幅と同一であり、極めて優れた単色性を示していることの証拠となっている。

上で示した電子回折像の測定から、我々は、格子系の運動に関して、以下のような知見を得ることが出来る。話を簡単にするために単結晶試料に話を限定する。

#### 1) 回折パターンの変化

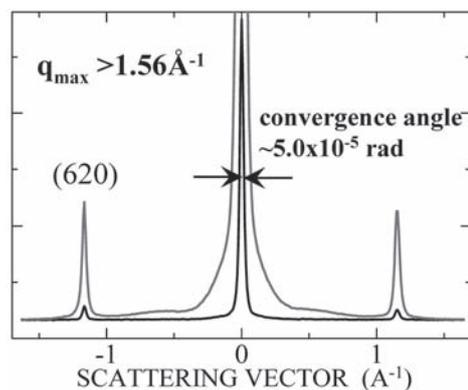


図8 Siにおける回折パターンの強度曲線

回折パターンは、結晶を構成する原子配置の構造因子によって決定される。従って、その変化から、結晶構造の変化が直接明らかになる。これには、秩序-無秩序(結晶-アモルファス)相転移も含まれる。従って、光誘起構造相転移過程がいくつもの中間的な構造相を経由しつつ最終的な構造相へ転移する場合は、それらの中間構造相が時間分解的に決定できる。

#### 2) 回折スポットの位置の変化

回折位置は、回折を与える面間隔の大きさによって決まる。従って格子全体の膨張(収縮)がその変化の主要な原因となる。結晶の光励起効果に限定すれば、通常の実験条件下での励起強度では、熱平衡的な加熱によってスポット位置の変化を与える温度上昇を得ることは困難である。超高速の変化の過程でこの膨張(収縮)に寄与する要因は、高密度励起のもとで発生する非熱的な格子系の膨張(収縮)であり、キャリア生成と連動した格子原子間の dynamical softening が主要である。更には、コヒーレントフォノン発生のように、結晶としては同一構造を保ちつつも格子系の特定のモードに集団運動が励起される場合には、回折測定によって厳密にその振動モードが特定できる。

#### 3) 回折スポットの幅

回折スポットの幅は、ビーム特性以外には、試料の「不均一」構造が決定する。光励起された単結晶試料の場合、その幅の変化は、励起による平均格子間距離の局所的变化(音響フォノン伝播に伴う歪の発生)等が原因となる。

#### 4) 回折スポット強度の変化

回折強度は、対象とする試料の単位胞中の原子種とその原子位置によって決まる形状因子が支配する。従って、原子の相対的位置変化を誘起する格子系の運動、例えば光学フォノン、波数の小さい音響フォノン、熱振動などがそれに影響を与える。熱平衡的な温度上昇効果による回折強度の現象は、Debye-Waller 因子に

よって決定される。但し、均一な膨張（収縮）は、回折強度に影響を与えない。

以上の情報は、格子系の運動に関する多くの重要な側面を明らかにしてくれる。従って、電子回折像の超高速時間分解的測定から、格子系動力学に関する直接かつ重要な知見を獲得できる。紙面の都合上、ここでは、装置の特性と限界を示す意味で、レーザー励起された Si 結晶の回折強度変化の測定の例を最後に挙げる。

図 9 に、図 7, 8 で示した Si 結晶の (620) スポットの回折強度が試料励起後の時間遅延の関数としてどのように変化するかを示した。用いた励起レーザーは、波長 385 nm (3.22 eV)、時間幅 80 fs のフェムト秒パルスで、励起強度は 3 mJ/cm<sup>2</sup> である。励起前の強度を 1 として、その相対的变化を示している。光励起によって強度は単調に減少し、後 2 ps までに励起前の 97% の強度になる。

この結果から、我々は、電子系に付与された光エネルギーがどのように格子系に伝達されていくかを解明できるが、その考察よりもまず最初に着目していただきたいのは、わずか数%の強度変化が、100 fs 以下の時間分解能で正確に測定できている点である。DC 加速の電子銃と異なり、我々のレーザーフォトカソード RF 電子銃は、原理的にパルス動作であり、ショットごとの変動を誘起する多くの要因が存在する。実際、実験遂行中の種々の環境要因の変動によって、その安定性はかなりの影響を受ける。しかしながら、種々の対策を丹念に施す事によって、上記のように、わずか数%の強度変化を的確に捕捉することが可能になっている。これは、本装置の大きな一つの特徴であり、現在遂行中の、非可逆構造相転移現象に対する時間分解シングルショット回折強度時間分解測定実験の大きな基礎となっている。

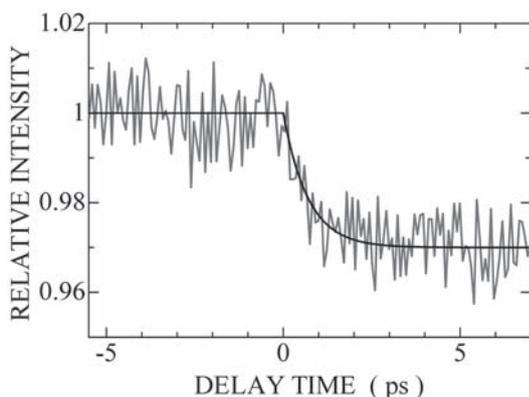


図 9 Si 単結晶 (620) スポットのフェムト秒励起後の時間変化

図 9 に示した回折強度の減少は、基本的には、電子系からのエネルギー伝達による格子系の加熱効果に起因している。この事の論証の為には、フェムト秒時間分解で測定した Si 結晶中のキャリア動力学の研究結果を合わせて考察する必要があるが、ここでは紙面の都合上、その記述は割愛する。

以上、本節で述べたように、我々が開発したフェムト秒時間分解透過電子回折測定装置は、

- 1) シングルショット測定による極めて鮮明な回折像が測定可能、
  - 2) 100 fs 以下の時間分解能での測定が可能、
  - 3) 1.56 Å<sup>-1</sup> という極めて広い領域での散乱波数ベクトル領域での測定が可能、
  - 4) 数%の強度変化の正確な測定が可能、
- 等の多くの点で、現時点で世界最高性能を有する時間分解回折装置である。

更に、相対論的運動エネルギーを有するプローブ電子ビームを用い、極めて感度の高い検出系を有している事から、通常の透過型電子顕微鏡では帯電効果の為に測定が困難な、雲母等の完全な絶縁性結晶に対しても明瞭な回折像を観測する事が実現できており、その適応範囲を大きく拡大している。

## 5. 終わりに

上で概説した世界最高性能を有する時間分解電子回折装置を用い、現在、精力的に光誘起構造相転移現象の研究を推進している。その代表的な例としては、固体構造の凝縮様式を特徴づける①擬一次元有機結晶におけるイオン性-中性構造相転移、②共有結合における sp<sup>2</sup> - sp<sup>3</sup> 結合変換を伴うグラファイト-ダイヤモンド相転移、③電子系の相関効果が重要な役割を果たす VO<sub>2</sub> 結晶における金属-非金属相転移、更には、④応用上極めて重要な意味をもつ相転移型情報記憶材料 GeSbTe における結晶-アモルファス相転移等である。これらの研究の遂行によって光誘起構造相転移動力学を、直接的な電子的・構造的知見に立脚し、微視的機構を解明するための研究を進めている。

最後に、我々の開発した世界最高性能を有する装置開発の成功は、光誘起構造相転移動力学研究のみならず、分子科学、生物学、材料科学を含めた広い分野での今後の超高速構造科学研究を質的に格段に深化させ、我々の自然認識を革新する為の研究を展開する基礎となる画期的成果である。その理由は、フェムト秒領域の時間分解能と原子レベルの空間分解能を併せ持つフェムト秒時間分解電子顕微鏡実現という世界中の構造科学研究者が待望してやまない「夢」を、現実の課

題へと転化させているからである。このフェムト秒時間分解電子顕微鏡の実現によって、回折像から得られる周期的格子情報（運動量空間情報）とともに、個々の原子の実空間での変位に関する知見が直接獲得でき、超高速の構造相転移過程の動力学的知見が革新する。今までの研究から、光誘起構造相転移の動的過程には、①核形成過程、②ドメイン成長過程、③スピノーダル分解、④秩序形成過程、等の多段階的に進展するナノからメゾスコピックスケールの秩序変遷過程が含まれていることが明らかになりつつあるが、その動力学的の解明には時間分解原子イメージングは決定的に重要である事は、論を待たない。この手法の適用によって初めて、微視的構造動力学が解明される。

更に、我々の電子回折装置の特徴の一つである single-shot 測定能力を併用すれば、秩序-無秩序構造相転移、結晶-アモルファス転移等の不可逆相転移過程の構造動力学に対する超高速原子イメージングが可能となり、構造相転移研究の対象を格段に広げることができる。現在の材料科学における進展は、透過電子顕微鏡による構造 characterization に負うところが極めて大きい。超高速で進展する光誘起構造相転移過程においても、それと同じレベルの知見が獲得できる。

のみならず、電子と物質との相互作用における大きな弾性散乱断面積は、例えば、気相における単一分子のイメージングをはじめ、気相中分子の光化学反応過程の時間・空間分解直接観察を可能にするなど、励起物質系の超高速構造動力学研究を質的に新たな段階に突入させる。これによる自然科学研究のインパクトは限りなく大きい。今まで推論（理論的考察）の域を出なかった素過程や化学反応で重要となる平衡条件から遠く離れた物質系の原子構造等が、実時間・実空間における直接的知見として獲得され、自然認識のレベルを革新する。

超高速の原子イメージングを実現するためには、現有装置に対し、

①電子銃のエネルギー分解能をさらに1桁向上させること、

②イメージ結像・拡大用の電子レンズを収差補正まで含めて高度化・高精度化する事、

が必要となるが、本装置開発の基礎となった、量子ビーム科学・固体物理学・材料科学等の多くの分野の共同作業によって、確実に達成できる課題である。今後のますますの共同研究の展開を期待したい。

## 謝辞

本研究は、文部科学省科学研究費補助金（特別推進

研究）「光誘起構造相転移動力学の研究」によって遂行可能となった。特に本研究の中で、フォトカソード RF 電子銃の開発は、高エネルギー加速器研究開発機構（KEK）との共同研究の成果であり、浦川順治教授、高富俊和氏を始めとする KEK の数多くの方々に協力をいただいた。又、産業科学研究所附属量子ビーム科学研究施設、総合解析センター電子顕微鏡室の関連教員、技術職員にも、装置立ち上げや試料作製等において多大な支援を頂いた。関連する方々に深く感謝したい。

## 参考文献

- 1) E. Collet et al. *Science*, 300 (2003) 612.
- 2) A. Rousse et al. *Nature*, 410 (2001) 65.
- 3) W. E. King et al. *J. Appl. Phys.* 97, (2005) 111101.
- 4) B. J. Siwick, J. R. Dwyer, R. E. Jordan, R. J. Dwayne Miller, *Chem. Phys.* 299 (2004) 285.
- 5) J. B. Hasting, F. M. Rudakov, D. H. Dowell, J. F. Schmerge, J. D. Cardoza, J. M. Castro, S. M. Gierman, H. Loos, P. M. Weber, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 184109.
- 6) J. Yang, T. Kondoh, Y. Yoshida, A. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 8702.
- 7) J. Yang, T. Kondoh, T. Kozawa, Y. Yoshida, A. Tagawa, *Radiat. Phys. Chem.* 75 (2006) 1034.
- 8) J. Yang, F. Sakai, T. Yanagida, M. Yoroza, Y. Okada, K. Takasago, A. Endo, A. Yada, M. Washio, *J. Appl. Phys.* 92, (2002) 1608.
- 9) Y. Kim, A. Andersson, M. Dach, M. Ganter, T. Grarvey, C. Grough, C. H. Hauri, R. Ischebeck, F. LePimpec, M. Paraliiev, M. Pedrozzi, T. Schietinger, V. Schlott, B. Steffen, A. F. Wrulich, *Proceeding of 30th International Free Electron Laser Conference*, Gyeongju, Korea, 2008.
- 10) J. Yang, K. Kan, N. Naruse, Y. Yoshida, K. Tanimura, J. Urakawa: *Radiat. Phys. Chem.* 78 (2009) 1106.
- 11) P. Musumeci, J. T. Moody, C. M. Soby, *Ultramicroscopy* 108 (2008) 1450.
- 12) R. Li, C. Tang, Y. Du, W. Huang, Q. Du, J. Shi, L. Yan, X. Wang, *Rev. Sci. Instrum.* 80 (2009) 083303.
- 13) N. Terunuma, A. Murata, M. Fukuda, K. Hirano, Y. Kamiya, T. Kii, M. Kuriki, R. Kuroda, H. Ohgaki, K. Sakaue, M. Takano, T. Takatomi, J. Urakawa, M. Washio, Y. Yamazaki, J. Yang, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 613 (2010) 1.
- 14) K. Kan, J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, A. Ogata, T. Kozawa, Y. Yoshida, *Proceeding of 32th International Free Electron Laser Conference*, Hilton Malmo, Sweden, 2010.
- 15) M. Harb et al. *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 155504.