

## ストリーク法を利用した時間分解反射高速電子回折法

## Time-Resolved Reflection High-Energy Electron Diffraction Utilizing Streak Method

虻川 匡 司

Tadashi Abukawa

東北大学多元物質科学研究所

**要 旨** 表面構造のダイナミクスを捉えるためにストリークカメラの原理を組み込んだ時間分解反射高速電子回折法の開発を行った。開発したストリークカメラ反射高速電子回折法は、コンパクトで、パルス電子線が必要なく、サブナノ秒からミリ秒の広い時間領域を測定できるという特長を持つ。

**キーワード**：時間分解電子回折，表面構造，ストリークカメラ，RHEED

## 1. はじめに

フェムト秒レーザーを利用したポンププローブ超高速分光法の発展により、様々な物質の超高速ダイナミクスを捉えることが可能になったが、X線や電子線を利用して構造のダイナミクスを捉えるためには、格段に大掛かりで困難な実験が必要になる<sup>1-3)</sup>。しかし、表面の分野でも、吸着した原子や分子の反応など、刻々と変わっていく原子座標や分子配向を捉えられる超高速構造解析法への期待は大きい。

表面構造解析は、組成や原子密度が未知数であったり、ステップやドメインを考慮する必要があったりするため、未だに確実な処方箋はない。一方で、表面X線回折法や電子回折法による構造解析手法も進化成熟してきており、巨視的に均一な表面が準備できれば構造は決定できる様になった。すでに静的な構造から一歩踏み出して、動的な構造を捉えるために、パルス電子銃による先駆的な時間分解表面電子回折法が開発されており、ピコ秒分解能で素晴らしい成果が幾つも報告されている<sup>4-8)</sup>。われわれは、これまでの大掛かりな手法と違い、なるべくコンパクトで既存の電子回折法に組み込める時間分解電子回折法の開発を目指した。

光学現象の時間発展を観測する手法としてストリークカメラがある<sup>9,10)</sup>。ストリークカメラでは、時間変化する光学信号を光電面で電子に変換し、加速した電子を前方のスクリーンで観測するが、途中にある掃引電極で高速掃引することで、時間変化がスクリーン上に投影される。特徴は、シングルショットでも時間変化が得られることであり、掃引スピードをコントロールすることでピコ秒からミリ秒の現象まで幅広く測定できることである。本稿では、反射高速電子回折法に

ストリークカメラの原理を組みこんだ時間分解電子回折法<sup>11)</sup>を紹介する。

## 2. ストリークカメラ反射高速電子回折法

ストリークカメラ反射高速電子回折法 (SC-RHEED) の原理図を図1(a)に示す。中央のスリット板を境に、左側はRHEED部に、右はストリークユニット部に分けられる。RHEED部ではWフィラメントを用いた連続的な電子ビームを発生する電子銃を使用する。その電子線 (10 keV,  $\phi 0.1$  mm) は、結晶試料表面で散乱され、図1(b)のようにスリット板上に2次元的な回折パターンを結ぶ。スリット板には細長い線状のスリットが開けられており、回折電子の一部をそのスリットで選択する。スリットを通過してストリークユ

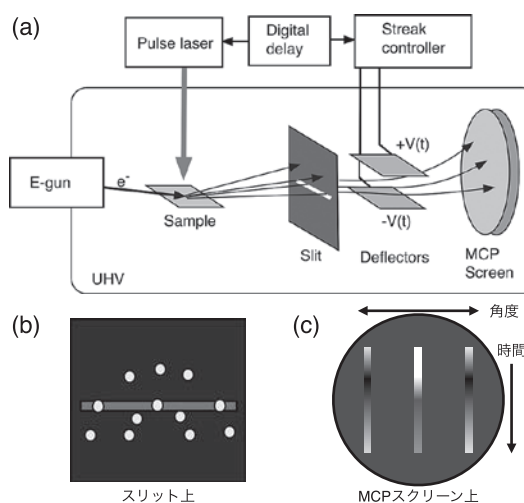


図1 SC-RHEEDの原理：(a) 原理図，(b) スリット上の回折パターン，(c) パターンの時間変化。

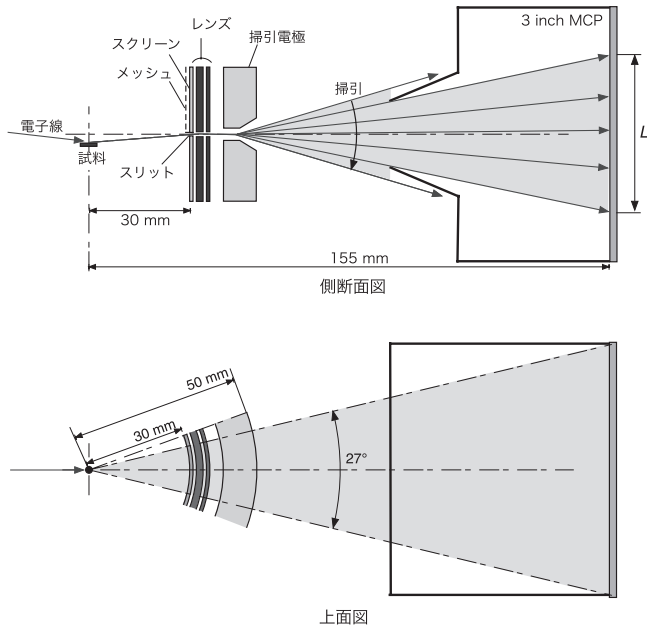


図2 ストリークユニットの基本設計図.

ニットに導かれた電子は、ストリーク電極の掃引電場によって上下に掃引され、時間に応じてMCPスクリーンの異なった位置に到達する(図1(c)参照)。

ユニットの設計は、電子軌道シミュレーションに基づいて行った。基本設計図を図2に示す。側断面図で示したように表面で散乱された電子は、スリット(幅0.2 mm)を通ったのちに、3極のレンズで収束、水平に曲げられたのちに掃引電極のギャップに入射され、上下に高速に掃引される。試料からMCPスクリーン(二段、φ3インチ)の距離は155 mmである。上面図で分かるように、スリット板、レンズ、掃引電極は、試料に対して同軸円筒形状になっており、表面から放出された電子の方位角は保たれたままスクリーンに到達する。ユニット全体は、直線導入機構にマウントされており、回折

パターンを切り出すスリットの位置を変えることができる。

ストリーク掃引電源は、浜松ホトニクスCX7700の電源コントローラーを使用した。ミリ秒からナノ秒の掃引を多段階で選択可能で、最大1 kHzの繰り返しで掃引が行える。表面構造変化を引き起こすポンプ光として、パルス幅5 nsのNd-YAGレーザーを使用した。レーザーとストリーク掃引の同期は、デジタル遅延発生器(SRS社、DG645)を使用した。

必要のない時に電子が試料やユニットに入らないように、電子銃の出口にブランキング電極を取り付けた。これは、戻り掃引時に電子がユニットに入射しないようにするためと、MCPに入射する迷走電子を低減するためである。また、RHEEDパターンを観測するためにスリット板には蛍光体を塗布してあるが、蛍光体の帯電による軌道の歪みを防ぐためにスクリーンを金属メッシュで覆ってシールドを施した。現状のストリークユニットの時間分解能は、主にスリット幅で決まっており、掃引時間幅 $T_L$ の1/70であった<sup>11)</sup>。すなわちスクリーン幅を $T_L = 1.0$  nsで掃引した場合、時間分解能はその1/70の $\Delta t = 15$  psと求められる。実際の時間分解能は、加えてレーザーパルス幅、タイミングジッター等を考慮する必要がある。

### 3. 時間分解反射高速電子回折実験

開発したストリークカメラ反射高速電子回折装置を用いてSi(111)7×7表面の時間分解RHEED実験を行った。図3(a)は、入射方位<11-2>で表面から2°で10 keVの電子を入射したRHEEDパターンの鏡面反射付近をスリットで選択したストリーク像である。横軸が回折角であり縦軸が時間軸である。ストリーク掃引は、掃引幅 $T_L = 3500$  nsで上から下向きになされており $t = 0$ で波長532 nmのパルスレーザー(5 ns)が入射されている。時間軸はデバイワラー因子による回折強度減少位置を基準に定めた。試料基板(20×5×0.6 mm<sup>3</sup>)は通電加熱により800°Cになるように保たれ、エネルギー密度0.35 J/cm<sup>2</sup>のレーザーを2 Hzで繰り返し入射して得られ

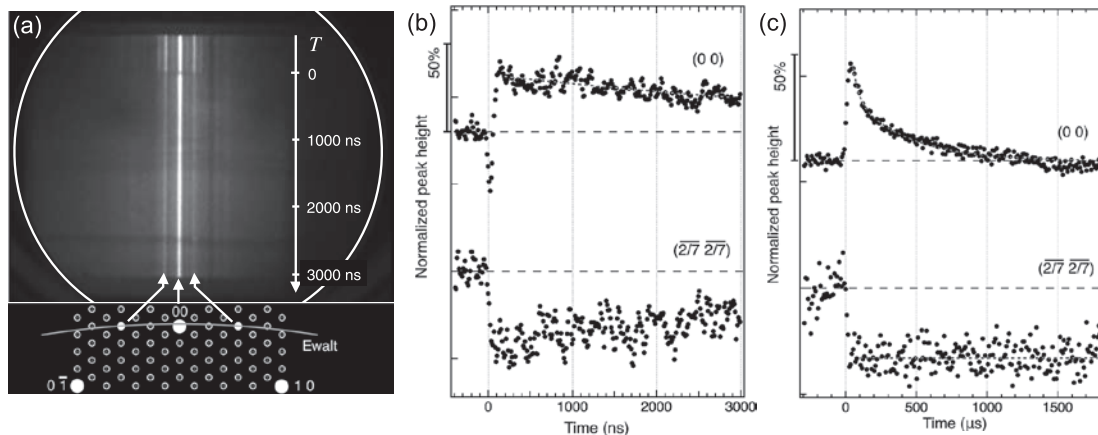


図3 Si(111) 7×7表面にパルスレーザーを照射したときの回折スポット強度変化: (a) スクリーンに映し出された回折スポットのストリーク像, (b) スポット強度の時間変化 ( $T_L = 3500$  ns), (c) スポット強度の時間変化 ( $T_L = 2100$  μs)。

たスクリーン像である。中央の一番強い白いラインが鏡面反射 (0 0) スポットの時間ストリークであり、両脇はそれぞれ (-2/7 -2/7) と (2/7 2/7) スポットのものである。いずれも  $t = 0$  で強度が変化していることがわかる。  $t = 0$  以外でも、例えば  $t = 2500$  ns 付近のように強度が帯状に変化している場所があるが、これらは MCP の感度ムラによるものである。感度ムラを補正した後の (0 0) と (-2/7 -2/7) のスポット強度の時間変化を図3 (b) と (c) に示す。図3 (b) は、 $T_L = 3500$  ns で測定したもので、(c) は  $T_L = 2100$   $\mu$ s に設定してより長い時間の変化を調べたものである。それぞれの時間分解能は、50 ns, 30  $\mu$ s である。このように、ストリーク掃引時間を切り替えることでサブナノ秒からミリ秒の広い時間領域を観察できるのが SC-RHEED の特長である。

図3 (b) で (0 0) 強度はレーザー入射直後に急激に減少している。これは、レーザーによりアブレーションが生じ<sup>12)</sup>、表面が融解、蒸発したことを示している。その後、(0 0) は  $t = 30$  ns で最小をとった後に急激に増加している。これは、アブレーションによって乱れた表面近傍が 100 ns 程度で再結晶化して鏡面反射が回復したためと考えられる。強度が照射前よりも増加しているのは、干渉条件の変化によるものか、スポット幅の変化によるものと考えている。図3 (c) の遅い時間スケールでは、レーザー入射後に増大した (0 0) は時定数 400  $\mu$ s で照射前の強度に収束して行くことが分かる。これは、結晶化した粗い表面が原子の拡散などにより平坦化していく過程に対応していると考えられる。

一方、 $7 \times 7$  構造に対応する (-2/7 -2/7) スポットは、レーザー入射直後に急激に減衰しているが、その強度は 1800  $\mu$ s 後でも、ほとんど回復していないことがわかる。遅延時間を変えることで回復の様子を観測したが、その回復時定数は約 40 ms という非常にゆっくりとしたものであった。このことは、表面の平坦化の後に、 $7 \times 7$  構造への変化がゆっくりと進むことを示している。

以上のように、SC-RHEED により、ナノ秒領域で生じたアブレーション、それに続く表面の再結晶化、マイクロ秒領域で進行する表面の平坦化、そしてミリ秒領域での  $7 \times 7$  構造への変化という、幅広い時間領域での構造変化の階層を捉えることができた。

#### 4. まとめ

ストリークカメラ反射高速電子回折法は、表面の構造ダイ

ナミクスを捉えるための比較的簡便な時間分解回折法である。本手法はサブナノ秒からミリ秒という 6 桁以上の幅広い時間範囲に容易にアクセスできることが特長である。現状の時間分解能は超高速と呼ぶには十分でないが、ストリーク電極やユニットの改良、ジッターの対策などを行うことで、サブピコ秒レベルにすることは可能であろう。ただし、一番の課題は電子の輝度である。標準的な電子銃 ( $\sim 1$   $\mu$ A) ではサブナノ秒時間分解能でも電子数が足りないことは明らかである。ハードルは決して低くないが、フォノン等の原子振動を捉えるためにもサブピコ秒の超高速時間分解能は是非実現したい目標である。

#### 謝 辞

共同研究者である向島健太氏、川西浩太氏、佐藤和義氏、丸田茜氏に感謝いたします。貴重な助言をいただいた浜松ホトニクス (株) 内山公朗氏に感謝いたします。本研究の一部は、科研費基盤研究 A (20244042)、挑戦的萌芽研究 (25600086)、新学術領域研究 (26105008) の補助を得て行われたものです。

#### 文 献

- 1) Zewail, A.H.: *J. Phys. Chem.*, **97**, 12427 (1993)
- 2) Chergui, M. and Zewail, A.H.: *Chemphyschem*, **10**, 28–43 (2009)
- 3) Dwayne Miller, R.J.: *Science*, **343**, 1108 (2014)
- 4) Siwick, B.J., Dwyer, J.R., Jordan, R.E. and Dwayne Miller, R.J.: *Chem. Phys.*, **299**, 285 (2004)
- 5) Park, H., Wang, X., Nie, S., Clinite, R. and Cao, J.: *Solid State Commun.*, **136**, 559 (2005)
- 6) Ligges, M., Rajkovic, I., Zhou, P., Posth, O., Hassel, C., Dumpich, G. and von der Linde, D.: *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 101910 (2009)
- 7) Yang, J., Kan, K., Naruse, N., Yoshida, Y., Tanimura, K. and Urakawa, J.: *Radiat. Phys. Chem.*, **78**, 1106 (2009)
- 8) Wall, S., Krenzer, B., Wippermann, S., Sanna, S., Klasing, F., Hanisch-Blicharski, A., Kammler, M., Gero Schmidt, W. and Horn-von Hoegen, M.: *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 186101 (2012)
- 9) Kusumi, A., Tsuji, A., Murata, M., Sako, Y., Yoshizawa, A.C., Kagiwada, S., Hayakawa, T. and Ohnishi, S.: *Biochemistry*, **30**, 6517 (1991)
- 10) Liu, J., Wang, J., Shan, B.g, Wang, C. and Chang, Z.: *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3553 (2003)
- 11) Mukojima, K., Kanzaki, S., Kawanishi, K., Sato, K. and Abukawa, T.: *Surf. Sci.*, **636**, 25 (2015).
- 12) Murakami, K.: *J. Plasma Fusion Res.*, **79**, 1035, (2003)