

## 相対論的パルス電子を用いた 超高速電子回折装置の開発

### Development of Ultrafast Relativistic- Electron Diffraction

室岡 義栄<sup>a</sup>, 成瀬 延康<sup>b</sup>, 楊 金峰<sup>b</sup>,  
谷村 克己<sup>b</sup>

Yoshie Murooka, Nobuyasu Naruse, Jinfeng Yang  
and Katsumi Tanimura

<sup>a</sup> 理化学研究所基幹研究所

<sup>b</sup> 大阪大学産業科学研究所

**要旨** 原子の挙動を直接的に解明するため相対論的電子を用いた超高速電子回折装置を開発した。rf 光陰極を独自に開発し、単発照射記録を可能にする高輝度と原子挙動に対応する fs 時間分解能を両立した。装置は TEM と同様に電子レンズ配置をすることで実験室規模のまま豊富な光学動作モードを持つ。電子検出系も独自開発し高精度回折図形の記録と原子挙動追跡を可能にする微小変化の時間分解検出が可能になった。

**キーワード**: rf 光陰極, 超高速電子回折, 相対論的電子, 光誘起構造相転移

#### 1. 概要

本稿で紹介するのは、100 fs (=  $10^{-13}$  s) という極短時間に移動する原子を直接的に追跡できる、相対論的電子を用いた透過型回折装置の開発である。格子のデバイ周期 (~100 fs) に匹敵する短パルス電子を使い、ストロボ方式で電子回折を記録することにより過渡的結晶構造を時間分解して求めることができる。この技術は、例えば光の極短パルスによって誘起される構造的動力学の解明には強力な武器となる。

本装置では、通常透過型電子顕微鏡法 (TEM) や低加速電圧電子回折法とは異なり、直流電子源ではなく高周波電磁場 (radio-frequency: rf) 光陰極を利用している。これは相対論的電子を作り出す加速器用の電子源として開発され、100 fs 以下の高輝度極短パルスを連続して取り出すことが可能である。

高速現象と一口に言っても、一般に ns (=  $10^{-9}$  s) から fs まで広範囲に物理・化学・材料科学・生命過程の基礎となる原子・分子過程が分布している<sup>1,2)</sup>。代表的な光誘起現象であ

る光誘起構造相転移<sup>3)</sup>では、材料に僅かな光を照射することで相転移が誘起され、結晶構造が fs スケールで変化する。レーザー照射後初めに起こる電子的非平衡緩和過程は超高速分光法で追跡でき、最終的な原子配列も例えば走査トンネル顕微鏡法で決定できる。本装置では両過程の間の過渡的構造を解明することを目的としている。ところが、興味深い光誘起構造相転移には可逆過程のみならず不可逆過程<sup>4)</sup>も多く含まれるため、fs の時間分解能のみならず、単発照射 (シングルショット) による構造解析が必要不可欠であるが、これを両立できる技術が実現されていなかった。

我々は不可逆構造相転移における原子挙動を捕らえるため、fs の時間分解能と単発照射観測を両立した高精度電子回折装置の実現を目指してきた。今回 rf 光陰極を独自開発し<sup>5)</sup>、100 fs のパルス幅と、単発照射記録を可能にする高い輝度 ( $10^{6-8}$  e/パルス) が得られた。rf 光陰極は電子エネルギーが数 MeV に達するにも拘らず本体はわずか 20 cm 程度しかなく、超高压電子顕微鏡の加速管より遥かに小さい。また、本装置に TEM と同様に複数の電子レンズを設置することで、線形加速器を利用した電子回折装置よりもコンパクトで実験室規模の装置となった。更に、高感度電子検出系を独自に開発し、単発照射記録はもちろん構造解析が可能な高精度回折図形の記録も可能になり<sup>6)</sup>、時間分解された過渡的構造の解析も実現された。

#### 2. 超高速構造解析手法

従来、超高速構造動力学の解明のために極短パルスのレーザーや X 線が利用されてきた。レーザーでは各種分光法を適用して光学スペクトルの解析を行う。解析の際には近似やモデル、仮定を用いるため直接的に得られる知見は電子的挙動であって、原子の挙動は間接的にしか分からない。一方、時間分解型 X 線回折法を用いれば原子挙動について直接的な知見が得られる。シンクロトロンでは数 10 ps (=  $10^{-11}$  s) の時間分解能があり、最近の自由電子レーザーでは fs オーダーにまで達している。後者では輝度も高く単発照射での記録も可能である。ところが、X 線は電子線に比べて散乱断面積が 3 桁以上小さくナノ材料や局所分析において十分な信号強度を得ることが難しい。またシリコンや酸素、炭素など軽元素への適応も困難である。さらにビームの収束・コリメーションが難しく、装置も巨大で非常に高価である。

この十年急速に注目されているのが、電子による極短パルスをプローブとする超高速電子回折法である。電子パルス技術は、電子顕微鏡法<sup>7,8)</sup>や電子回折法<sup>9~11)</sup>あるいはパルスラジオリソグラフィ<sup>12)</sup>において以前から研究されてきたが、時間分解能が fs に達したことで分光法では不可能な原子挙動の逐次追跡が可能となった<sup>13)</sup>。

現在、超高速電子回折法としては低加速電圧 (10–60 kV) の装置が主流である。陰極に金属薄膜を用いて背面からレーザーを照射し、光電子を陽極へと加速する。加速のための電界強度は ~10 MV/m である。ナノ材料や結晶表面動力学にお

<sup>a</sup> 〒350-0395 埼玉県比企郡鳩山町赤沼 2520 番地  
TEL: 049-296-7240; FAX: 049-296-7247  
E-mail: y-muro@riken.jp  
2013 年 3 月 4 日受付

いても数々の成果が挙げられており、従来のビデオレートによる電顕その場観察とは全く別次元の現象が観測される。例えば、グラファイトの表面に fs レーザを照射すると、原子ホッピング<sup>14)</sup>とは異なり、14 ps 後に起こる面間結合のダイヤモンド化が観測される<sup>15)</sup>。また、金ナノ粒子に fs レーザを照射すると、粒子の回転や融合<sup>16)</sup>とは異なり、20 ps 後の表面融解や 130 ps 後の再結晶化が観測される<sup>17)</sup>。いずれも可逆過程でサブ ps の時間分解能で観測されている。これらは光触媒反応における基礎過程そのものであり、従来のその場観察では全く検出できない。電顕で原子挙動として観察されるのはこのような高速現象が終わった遙か後の様子であり、現象の追跡と解明のみならず制御や創出へ繋げるには、超高速構造動力学解明のための技術が今後ますます必要になる。

可逆過程のみならず不可逆過程も電子回折で捕らえるためには高輝度極短電子パルスが必要であるが、パルス内の電荷密度が高くなると電子間のクーロン斥力のために電子パルスが劣化してしまう。そこでは次に述べる空間電荷効果が重要課題となる。

### 3. 空間電荷効果

極短電子パルスを作る場合、電子同士のクーロン反発により電子の空間・エネルギー・運動量分布が影響を受け、ビームの時間分解能やエミッタンス、エネルギー分散が劣化する(空間電荷効果)。この効果を抑えるために、低加速電圧の場合ではパルス内の電子数を約 1,000 個以下に減少したり、試料までの飛行距離を短縮するなどして対策するが、時間分解能は通常サブ ps であり 100 fs には到底到達できない。単発照射による回折図形・像の記録は不可能である。これを可能にすると期待されているのが次に述べる rf 光陰極である。

rf 光陰極では加速電場が $\sim 100$  MV/m と非常に高いため、電場の中で電子パルスを生成することによりわずか数 cm 進む間に相対論的速度に達する。一旦相対論的速度に達すると電子線の半径方向  $F(r)$  と進行方向  $F(z)$  に働く力が減少し空間電荷効果が著しく抑えられる。まず、相対論的速度の電子線に対して進行・半径方向共に一様な円柱状分布を考える。このとき距離  $r$  にある電子に働く力  $F(r)$  は、電子線を広げる外向きのクーロン力と縮める内向きのローレンツ力の和で記述される。進行方向の場合、パルス中央部の電荷密度が高く、前後両端ではゼロになる電荷分布を考える。この場合、電子線周囲の磁束密度の分布は電子線に沿って一様では無いため  $z$  方向に起電力が誘起される。 $F(z)$  は、パルス長を進行方向に伸ばすクーロン力とそれと逆向きの起電力による力によって記述される。上記いずれにおいても力の合計は  $(1-\beta^2)$  に比例する ( $\beta$ : ローレンツファクター ( $\beta = v/c$ ))。そこで電子が相対論的速度に達すると  $\beta \rightarrow 1$ ,  $\beta^2 \rightarrow 1$  となり空間電荷効果が抑えられる。

### 4. 超高速電子回折装置

図 1 に我々が開発した超高速電子回折装置の概略を示す。

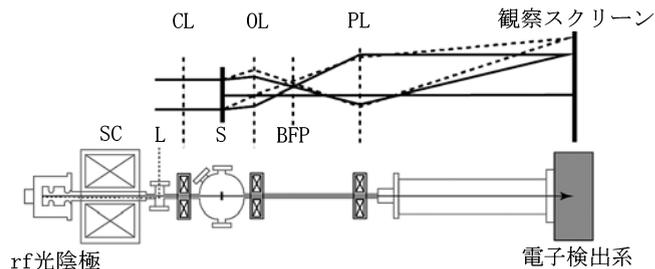


図 1 超高速電子回折装置の概略図

従来の超高速電子回折装置と比べて三つの特徴がある。

①小型の s バンド rf 光陰極を独自に開発<sup>5)</sup>することにより、高輝度と極短パルス幅が両立された電子パルスが実現されている。パルス電荷が 0.1 pC の場合、直流低電圧電子回折装置に比べて、パルス当たりで 1,000 倍の電荷量 ( $10^6$  e/パルス) と数倍の時間分解能 (100 fs) が実現されている。エミッタンスは 0.1 mm $\cdot$  mrad 以下で従来の rf 光陰極よりも一桁小さく、エネルギー分散も  $\Delta E/E \sim 10^{-4}$  と小さい。電界放出によるバックグラウンドも極めて低い。光電子生成には波長 266 nm, 幅 90 fs のレーザパルス (L) を用い、高周波電場 (2.856 GHz) によって電子を 3 MeV に加速している。電子線はソレノイドコイル (SC) によってコリメート・収束され試料 (S) へと導かれる。

②結像系には TEM と同様にコンデンサーレンズ (CL)・対物レンズ (OL)・投影レンズ (PL) が配置されており、電子光学モードは多様で、装置は実験室規模である。試料への電子照射条件は CL により高精度に制御され、試料を透過した電子は OL によって後焦点面 (BFP) に回折図形を作る。回折図形は PL によって観察スクリーン上に投影され、カメラ長の調整により拡大縮小が可能である。試料は超高真空下 ( $\sim 10^{-9}$  Pa) にあり種々の試料マニピュレーション機能がある。

③高感度検出系も独自に開発し、回折図形を時間分解して記録する場合には (i) ポンプ=プローブ法による可逆過程観測と (ii) 単発照射法による不可逆過程観測の両方が可能である。図形はデジタルデータとして記録される。また他の超高速電子回折装置とは違って、低倍率ではあるが像観察が可能であり、実験領域の観察や選択が可能である。試料の配置も反射型ではなく透過型を用いているため回折図形の解析はより容易である。

相対論的电子線を扱うため装置は全て遠隔操作が可能になっている。実験も自動化されており安定度も再現性も高い。時間分解実験のための自動制御ソフトも独自に開発し、データ処理もオンラインで可能である。本装置はこのように高い効率を実現したことで以下に述べる高精度の回折実験が可能になった。

電子検出系では、ごく微量の MeV 電子に対して通常の構造解析を可能にする必要があるが、同様な開発例がないため以下の開発により初めて実現できた (図 2)。電子パルスは電荷量が 1 pC で散乱角も 0.1 mrad と小さい。回折図形の高

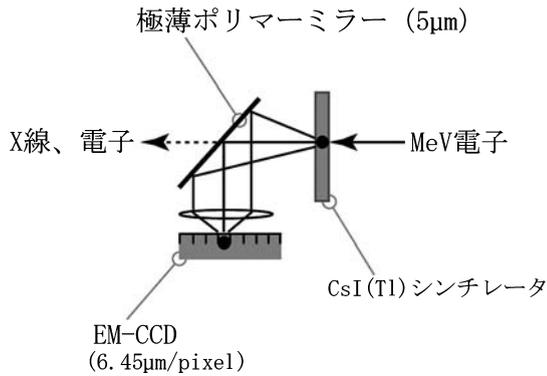


図2 MeV 高感度電子検出系

精度な解析のためには大きな視野も必要である。一方で、MeV 電子による二次的な X 線や電子が検出系に到達するとバックグラウンドとなったり、シンチレータや検出器の損傷につながる可能性がある。そこでこれらの要求を満たすため MeV 電子照射にも耐性を持ち且つ発光効率の高い CsI 結晶 (Tl) をシンチレータに用いた。視野も  $5 \times 5 \text{ cm}$  と十分に広く確保できた。CsI は柱状結晶であるため発光の空間分解能が高い。発光は極薄のポリマーミラー ( $5 \mu\text{m}$ ) によって反射され、レンズを介して信号増幅機能がついた EMCCD (浜松ホトニクス) へと導かれる。この検出系により電子は高効率に検出される一方、二次的な高エネルギー電子・X 線はミラーを通過して CCD には到達しない。

本装置で記録したシリコン単結晶からの電子回折図形およびラインプロファイルを図3 (a) (b) (c) に示す。試料はプラズマエッチング法で作製した。(a) における回折信号は 10 パルスの積算である。まず、回折図形では高次まで回折スポットが明瞭に観察されている。他の相対論的電子回折装置ではバックグラウンドや大きな歪み、逆格子空間での低い分解能などのためにここまで高品質の回折図形は得られていない。また低速電子回折と比べるとブラッグピーク間のバックグラウンドが非常に低い。回折スポットの位置から入射電子のエネルギーを求めると 2.95 MeV であり、また中心スポットの幅から入射電子線の平行度を求めると  $5 \times 10^{-5} \text{ rad}$  であった。平行度の値は通常の電顕 ( $10^{-4} \sim 10^{-3}$ ) よりも二桁良い値が得られた。逆格子空間でのこの高い分解能により通常の構造解析が充分可能である。逆格子空間の範囲も広い。例えば動径分布関数の計算なども可能になる。さらに、導体と半導体はもちろん、低加速電圧では記録が難しい絶縁体からも回折図形を記録できた。そして電子パルス数を減らしていくと (b) に見られるように、単発照射でも  $(620)$  スポットまで明瞭な回折図形が記録できる。パルスの電子数は  $5 \times 10^4 e$  でわずか  $0.008 \text{ pC}$  に相当する。この極微量電荷の条件でも検出感度は単発照射観測にも耐えうるだけ充分に高いことが分かった。

一般にパルスごとの電荷のばらつきは大きい、それを最小限に抑えたことで、ポンプ=プローブ法による時間分解電

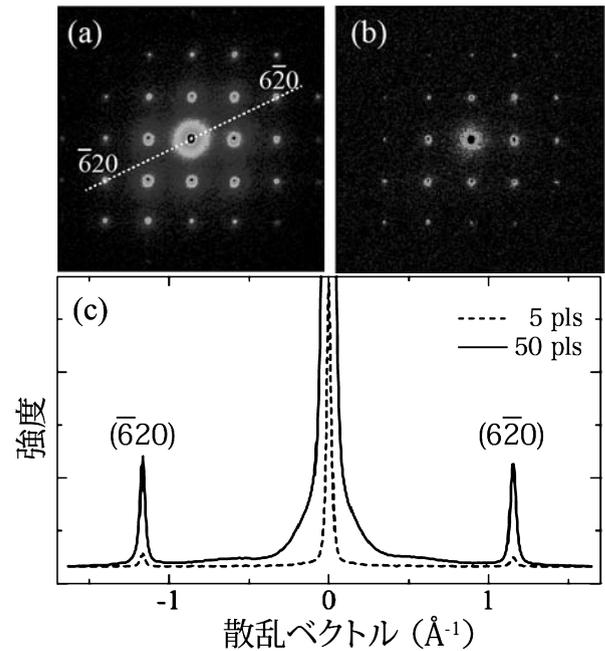


図3 Si 単結晶からの電子回折像 (a) 10 パルス積算, (b) 1 パルス, (c)  $(\bar{6}20)$ - $(6\bar{2}0)$  間の強度プロファイル: 5 パルス積算 (点線), 50 パルス積算 (実線)

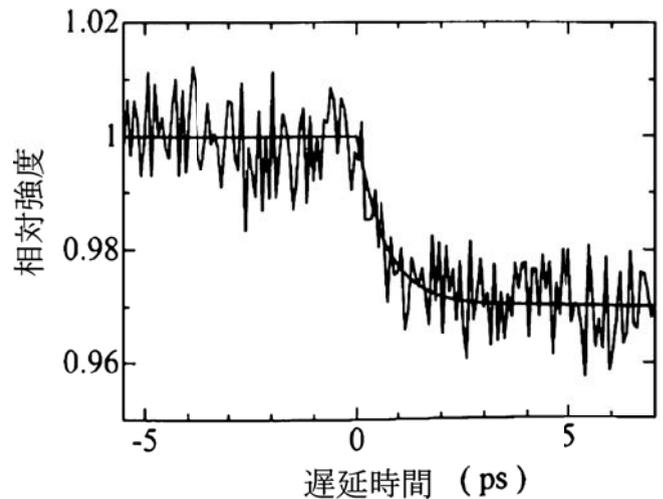


図4 フェムト秒時間分解回折スポット強度: Si 単結晶  $(620)^{18)}$

子回折データの記録も可能になった。試料にレーザーパルスを照射 ( $t = 0$ ) して動力学を誘起し、 $\Delta t$  時間後に電子数が一定のパルスを用いて過渡的結晶構造を記録する。図4に示すのはシリコンの  $(620)$  スポットの回折強度を時間の関数としたプロットである<sup>18)</sup>。レーザーの照射前は回折強度が一定で、照射直後から fs ごとに強度変化が記録されている。わずか数%の強度変化を 100 fs の時間分解能で記録できている。このデータでは試料の温度が約 120 度上昇したことがわかる。このように回折図形のごく僅かな信号強度変化や変位を検出することが可能になったことで原子の動きや結晶構造の振る舞いを直接的に追跡することが可能になった。

## 5. 結論

相対論的電子を用いて世界最高性能の超高速電子回折装置を開発した。可逆過程のみならず不可逆過程の原子挙動の追跡も目的としている。rf光陰極を独自開発することで、単発照射記録が可能な高輝度と原子挙動を実時間で追跡できる100 fsという高時間分解能を両立した。装置にはTEMと同様に三つの電子レンズを配置することで豊富な動作モードを可能にし、しかも装置全体はコンパクトである。電子検出系も独自開発した。この系では3 MeVに対して高精度回折図形を記録でき、更にはその微小変化を時間的に追跡することで原子挙動の解明が可能になった。

rf光陰極の利用は古くから提案されてきたにも拘らず<sup>19)</sup>これまで構造解析に実用できる高精度電子回折法が実現できていなかった。本装置の開発において加速器電子源、超高速レーザ、電子顕微鏡法、超高感度電子検出、ナノ材料など異分野を有機的に現実的に融合することで初めて可能になった。今後は高速電子顕微鏡法を含め他の高速技術においても高エネルギーパルス電子線の導入が活発化すると考えられる。

## 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」(研究代表者・谷村克己教授)による成果である。著者(室岡)は阪大産研で特任研究員として研究に参加した。試料作製については阪大産研技術室・榊原昇一氏、また高エネルギー電子検出については阪大超高压電子顕微鏡センターの森博太郎、鷹岡昭夫両名誉教授、さらに電子回折については阪大産研・石丸学准教授にご協力いただきました。ここに感謝の意を表します。

- 1) King, W.E., Campbell, G.H., Frank, A., Reed, B., Schmerge, J.F., Siwick, B., Stuart, B.C. and Weber, P.M.: *J. Appl. Phys.*, **97**, 111101 (2005)
- 2) Zewail, A.H. and Thomas, J.M.: 4D Electron Microscopy: imaging in space and time, Imperial College Press (2009)
- 3) Nasu, K., Ping, H. and Mizouchi, H.: *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, R693 (2001)
- 4) Kanasaki, J., Inami, E., Tanimura, K., Ohnishi, H. and Nasu, K.: *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 087402 (2009)
- 5) Yang, J., Kan, K., Naruse, N., Yoshida, Y., Tanimura, K. and Urakawa, J.: *Rad. Phys. Chem.*, **78**, 1106 (2009)
- 6) Murooka, Y., Naruse, N., Sakakihara, S., Ishimaru, M., Yang, J. and Tanimura, K.: *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 251903 (2011)
- 7) Bostanjoglo, O. and Rosin, T.: *Mikroskopie*, **32**, 190 (1976)
- 8) Ura, K., Fujioka, H., Saito, T. and Morimura, N.: *J. Elect. Micro.*, **27**, 311 (1978)
- 9) Mourou, G. and Williamson, S.: *Appl. Phys. Lett.*, **41**, 44 (1982)
- 10) Williamson, J.C., Dantus, M., Kin, S.B. and Zewail, A.H.: *Chem. Phys. Lett.*, **196**, 529 (1992)
- 11) Ewbank, J.D., Faust, W.L., Luo, J.Y., English, J.T., Monts, D.L., Paul, D.W., Dou, Q. and Schäfer, L.: *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 3352 (1992)
- 12) Yang, J., Kondoh, T., Kozawa, T., Yoshida, Y. and Tagawa, A.: *Radiat. Phys. Chem.*, **75**, 1034 (2006)
- 13) Siwick, B.J., Dwyer, J.R., Jordan, R.E. and Miller, R.J.D.: *Science*, **302**, 1382 (2003)
- 14) Iijima, S.: *Optik*, **48**, 193 (1977)
- 15) Raman, R.K., Murooka, Y., Ruan, C.-Y., Yang, T., Berber, S. and Tománek, D.: *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 77401 (2008)
- 16) Iijima, S. and Ajayan, P.M.: *J. Appl. Phys.*, **70**, 5138 (1991)
- 17) Ruan, C.-Y., Murooka, Y., Raman, R.K. and Murdick, R.: *Nano Lett.*, **7**, 1290 (2007)
- 18) Naruse, N., Murooka, Y., Yang, J. and Tanimura, K.: *J. Particle Acceleration Society of Japan*, **7**, 261 (2010)
- 19) Wulff, M., Schotte, F., Naylor, G., Bourgeois, D., Moffat, K. and Mourou, G.: *Nucl Instrum Meth A*, **398**, 69 (1997)