

## スピン偏極パルス TEM における超高速時間分解能とそのビーム品質 Ultrafast Time-Resolution and the Beam Quality in Spin-Polarized Pulse-TEM

桑原 真人<sup>a, b\*</sup>, 宇治原 徹<sup>a, b</sup>, 浅野 秀文<sup>b</sup>, 齋藤 晃<sup>a, b</sup>, 田中 信夫<sup>a, b</sup>  
Makoto Kuwahara, Toru Ujihara, Hidefumi Asano, Koh Saitoh and Nobuo Tanaka

<sup>a</sup>名古屋大学未来材料・システム研究所

<sup>b</sup>名古屋大学大学院工学研究科

**要旨** スピン偏極パルス透過電子顕微鏡は、半導体フォトカソードを用いたレーザー駆動型電子顕微鏡である。そのカソード量子効率は0.1%台と高いことから、連続的 (CW) な電子線発生からピコ秒パルス電子発生までのダイナミックレンジを持つ希有な透過電子顕微鏡である。これまでに CW モードにおいて、 $3.1 \times 10^8$  A/cm<sup>2</sup>・sr@200 keV の高い輝度、エネルギー幅 114 meV の単色性、そして可干渉距離 150 nm 以上 (平行度  $(1.76 \pm 0.3) \times 10^{-5}$  rad) の干渉性を有することを実証した。これまでに、パルス電子線発生やポンププローブ実験のためのレーザー光学系を確立し、マイクロ秒からピコ秒パルス電子線発生の確認、時間分解 TEM 像の取得を実現した。さらにピコ秒パルス電子線を用いた干渉実験を実施し、コヒーレンスの高いパルス電子線であることや、位相情報の時間分解測定が本装置で可能であることを確かめた。

キーワード：パルス、スピン、フォトカソード、透過電子顕微鏡、コヒーレンス

### 1. はじめに

透過電子顕微鏡 (TEM) はその高い空間分解能により、ウィルスやナノ構造炭素材料の発見から、局所構造解析による元素位置や欠陥、界面構造や結合状態などの種々の微細構造の解明に至る、様々な分野の発展に極めて重要な役割を果たしてきた<sup>1,2)</sup>。さらに、電子波面を高精度に制御できる TEM では、実空間・逆空間情報、エネルギー空間情報、そして位相空間の情報を得ることが可能であり、例えば Aharonov-Bohm 効果の証明によるゲージ場理論への貢献がなされてきた<sup>3)</sup>。しかし、これまでのナノメートルオーダーの局所構造解析では静的物性または時間平均された物性に対する観測に限られている。これは、連続的な電子線を利用していること、および CCD カメラ等記録媒体の時間分解能が  $10^{-1}$  秒程度であることによる大きい。

これに対し近年、レーザー励起・駆動による電子線発生を利用したパルス電子源が電子顕微鏡に利用され、ナノ秒から数百フェムト秒の時間分解能を有する電子顕微鏡開発が精力的に進められている。これらは大きく3つに分類される。一つは回折図形の取得に特化した Ultrafast Electron Diffraction (UED)、次にシングルショットイメージングが可能な Dynamic TEM (DTEM)、そしてストロボ撮像による時間分解

イメージングを行う Ultrafast Electron Microscope (UEM) がある。UED はドイツ・マックスプランク、カナダ・MacGill 大、米国・BNL、京都大学、大阪大学にて精力的に進められている<sup>4~8)</sup>。これらの電子源には金属カソードが用いられ、数百フェムト秒~数フェムト秒の分解能が実現されている。加速方式は直流型から RF 加速と幅広く存在する。京都大学では金属ターゲットに大強度レーザーを照射し、電子放出点近傍で既に数 MeV の電子エネルギーを有するパルス電子線発生を実現しており、小型シングルショット UED への応用が期待されている<sup>7)</sup>。一方、シングルショット撮像が可能な DTEM は米国 Pacific Northwest National Laboratory (PNNL)、Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) にて実施されてきた<sup>9)</sup>。これは高い電荷量を持った数十 ns のパルス電子線により、非可逆過程の TEM 像観察を行うものである。シングルショット TEM 像の時間シリーズは結像レンズ下の静電型高速デフレクターにより記録素子上に並べられ、物質の反応経過を測定する。UEM はストロボスコーピックな実験であるため、観察対象は可逆過程に限られる。しかし、DTEM と違い 1 パルスあたりの電荷量は小さくて良いため、数百フェムト秒のパルス電子の利用が可能である。UEM は様々な機関で精力的に進められており、米国・カルフォルニア工科大学、スイス連邦工科大学ローザンヌ校 (EPFL)、ドイツ・Göttingen 大学、フランス・Strasbourg 大学で既に実現されている<sup>10~13)</sup>。これらの電子源では、LaB<sub>6</sub> や銀ターゲットに紫外レーザー照射することで電子放出させる。また現在進行中のプロジェクトとしては、フランス FemTOTEM プロジェ

<sup>1</sup> 〒464-8603 名古屋市千種区不老町  
TEL: 052-789-3597; FAX: 052-789-3597  
\* E-mail: kuwahara@esi.nagoya-u.ac.jp  
2015年8月18日受付

クト、米国 Illinois 大 DETEM (Dynamic ETEM) などがある。特に、FemTOTEM プロジェクトではコヒーレント時間分解測定を目指しており、カソードは冷陰極電界放出電子源とレーザーを組み合わせたものとなっている。

名古屋大学では、半導体フォトカソード電子源を採用したスピン偏極パルス透過電子顕微鏡 (SPTEM) を開発し、コヒーレント時間分解 TEM 像の取得、時間分解 EELS の実現を目指している。この半導体フォトカソードは、負の電子親和性 (NEA: Negative Electron Affinity) 表面を介して電子放出がなされ、高い量子効率と高いスピン偏極度の両立が可能な方式として採用されている。この偏極度および量子効率はそれぞれ約 90%、0.5% が実現されており、さらに表面電荷制限現象の克服により高繰返し周波数でサブピコ秒パルスビーム生成が可能になっている<sup>14-16)</sup>。また SPTEM を用いて、半導体フォトカソードが高輝度かつ低エネルギー分散の電子波であることが明らかになってきている<sup>17)</sup>。本特集記事では SPTEM におけるパルス電子線発生、時間分解測定結果およびそのビーム特性を報告する。

## 2. 半導体フォトカソードにおける時間応答性能と量子効率

光電効果を利用した陰極物質として、我々は GaAs を基本とした III-V 族半導体を用いている。この半導体フォトカソードでは、次の三つの過程を経て電子線が放出される。まず、①半導体バンドギャップ程度のエネルギーを持つレーザー光を照射し、活性層の伝導帯に電子を励起する。その後、励起電子は②表面へと拡散し、③ NEA 表面を介して真空へ放出される。ここで、通常の伝導帯の下端の電子は、真空準位までのエネルギー差 (電子親和度  $\chi$ ) のため真空中に取り出すことはできない。ここに負の電子親和性 (NEA: Negative Electron Affinity) 表面という  $\chi < 0$  の状態を介することで、半導体フォトカソードは電子源として利用可能になる。金属カソードや LaB<sub>6</sub> を用いた光陰極材料では、近紫外レーザーにより数 eV の真空準位を越えるエネルギーを電子に与え、光電子放出を実現している (図 1 (a))。物質内部で励起された電子はエネルギー緩和を強く受けながら表面近傍へと拡散してくる。この緩和過程を経てもなお表面ポテンシャルより大きなエネルギーを持つ一部の電子が電子線として取り出されることになる。このエネルギー緩和過程は数十 fs と早

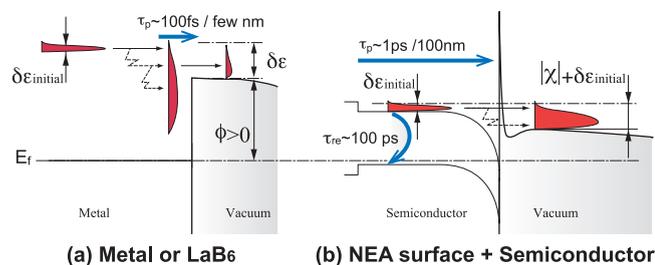


図 1 NEA 表面を用いた半導体フォトカソードと金属カソードにおける時間応答とエネルギー幅のモデル図。

いため、脱出できる電子の物質内平均自由行程は数 nm と浅い<sup>18)</sup>。このため、フェムト秒の超高速電子パルス生成が可能になる。しかし、エネルギー緩和により励起した電子の殆どが脱出できず、その量子効率は Cu で  $5 \times 10^{-4}\%$  @266 nm 程度と非常に低い<sup>20)</sup>。

一方、NEA を用いた半導体フォトカソードは、伝導帯下端にエネルギー緩和した電子でも真空中に取り出すことが可能である。伝導帯下端の電子は再結合により消滅するが、その再結合時間は 100 ps 程度と長いため、100 nm の活性層厚の拡散時間が数 ps であることを考慮すると、非常に効率の良いことが分かる (図 1 (b))<sup>18)</sup>。欠点は拡散時間によりパルス幅が律速されてしまうことである。しかし、活性層の厚みを薄くする、すなわち拡散距離を短くすることでサブピコ秒パルスを発生することが可能である。実際に、数ピコ秒までの早いパルス生成が確認されており、ほぼ固体内部の拡散速度程度の早さで電子放出が起こっていることが確かめられている<sup>16,22)</sup>。

## 3. 時間分解測定のための装置構成

次に時間分解測定のための SPTEM の構成を図 2 に示す。フォトカソードへのレーザー照射は、電子顕微鏡本体とは分離して設置したレーザー光学系から光ファイバーを用いて行う。これにより、TEM 鏡体とレーザー光学系との相対的な振動をキャンセルすることができ、安定した電子線光源位置の確保が可能となっている。半導体フォトカソード型 30 kV 電子銃から放出された電子は、スピン制御器を通過して電子顕微鏡本体へと入射される。この接続部にはファラデーカップ型電流モニターを設けてあり、これによりナノ秒までの電子パルス幅を直接観察できる。ピコ秒パルスの場合には、静電型高速偏向器を用いたストリーク法によりパルス幅を測定する。この電子銃では、背面照射型フォトカソードを採用する

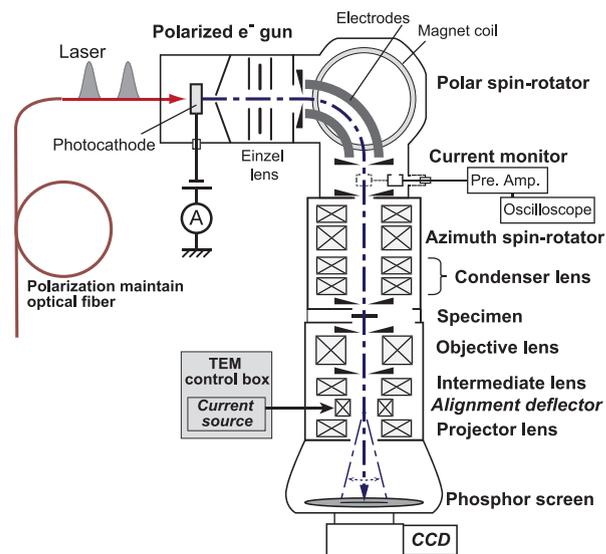


図 2 SPTEM の模式図

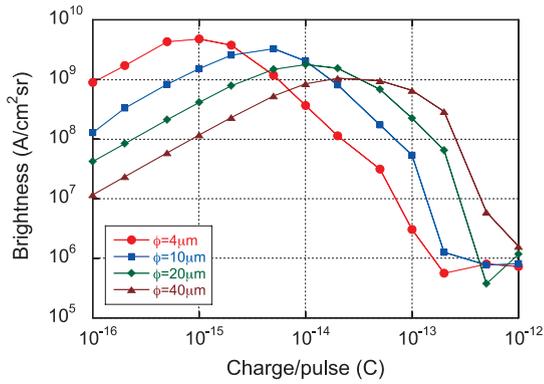


図3 10 ps パルス電子線発生における輝度の計算結果. 空間電荷効果を含めたシミュレーションコードにより算出.

ことで励起レーザーのスポット直径  $1.8 \mu\text{m}@780 \text{ nm}$  を実現しており、輝度はショットキーと同等かそれ以上の性能が実現できる。さらに電子銃での引き出し電界は、空間電荷効果を抑制（輝度の低下を抑制）するために、フォトカソード表面上で約  $4 \text{ MV/m}$  の高い電場勾配になるよう設計されている。これにより、高い電荷量を持ったパルス電子線発生が可能となる。本装置におけるパルス電子線の輝度を、空間電荷効果を考慮したシミュレーション (General Particle Tracer, POISSON) により見積もった。図3にそのシミュレーション結果を示す。フォトカソード表面上の電子放出スポット径ごとに、パルス当たりの電荷量を横軸に、縦軸に輝度をとってプロットしている。この計算結果から、10 ps パルス電子線の場合、1 fC/pulse で輝度が最も高いことがわかる。一方、レーザー光学系はパルス電子線のパルス幅により2つの光学台から構成されている。一つは連続 (CW: continuous wave) モードから2 ns パルス電子線まで、もう一つは30 ps から180 fs のパルスレーザー幅が発生できるものとなっている。前者では、CW レーザーをAOM (Acoustic Optical Modulator) またはEOM (Electric Optical Modulator) で強度変調することにより、数ナノ秒までのパルス電子線の発生が可能である。後者ではレーザー行路を2方向に分割し、一方に光路差を変えるための直動システムが備わっている。これにより、ポンプレーザーとプローブ電子線からなる時間分解測定が可能となる。また、波長幅選択によるピコ秒パルスレーザー生成系と群速度分散補償系が備わっており、光ファイバー伝送中に発生する群速度分散を相殺し、パルス幅の増大を抑制している。

#### 4. CW モードにおける電子線特性

CW モードにおいて、TEM 像および回折図形の取得が可能となった<sup>17)</sup>。また、電子線のエネルギー幅は現行の最高輝度を有する電界放出型電子源を越える114 meV という結果を得ている<sup>24)</sup>。モノクロメーターを用いることなく0.1 eV 程度のエネルギー分解能が得られるこの特徴は、次世代の高分解能電子エネルギー損失分光に向けた重要な要素技術となると期待される。また色収差の低減による走査型電子顕微鏡の分

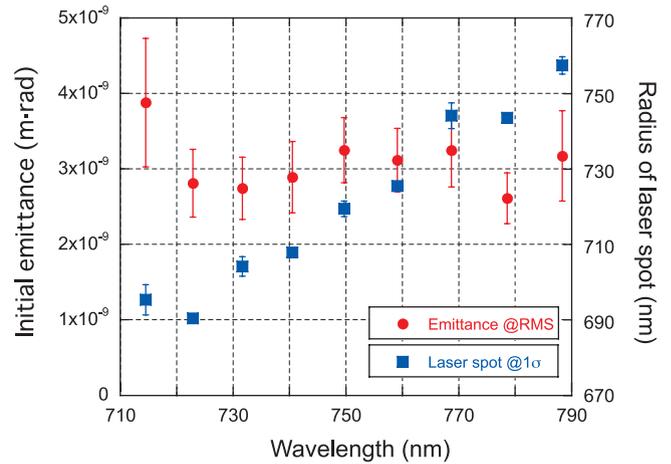


図4 初期エミッタンスと駆動レーザー半径の波長依存.

解能の向上、高輝度かつ極単色電子線を効率よく利用できることを示唆する結果である。次に、カソード放出面上でのエミッタンスが  $3 \times 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{rad}$  と非常に小さいことを実証した (図4)。ここから、横方向運動量広がり度が2 mrad 程度であることが判明し、半導体フォトカソードから放出される電子が極めて高い平行性をもつことが明らかになった。輝度についてもソース電流  $2.5 \mu\text{A}$  において  $3.8 \times 10^7 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{sr}@30 \text{ keV}$  であることを直接測定した。これはビームエネルギー200 keV において  $3.1 \times 10^8 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{sr}$  に相当する値であり、ショットキー電子源と同等の輝度である。この結果は仮想光源サイズが小さいことを意味する。さらに干涉縞のコントラストの定量解析から試料面上で150 nm 以上の可干渉長を有していること、その平行度は  $(1.76 \pm 0.3) \times 10^{-5} \text{ rad}$  であることを確認した<sup>24)</sup>。これは電子線波束が  $4 \times 10^{-6}$  の高い縮退度を有し、高い偏極度、高い輝度、長いコヒーレント長から量子干涉効果 (アンチバンチング) を増幅する効果が期待される結果を示している<sup>24,25)</sup>。これらの成果は、スピン依存の位相情報検出が可能であることを意味し、量子コヒーレンス測定についての重要な内容を含んでいる。

#### 5. パルス電子線発生とその電子顕微鏡像、コヒーレンス

SPTEM はCW モードとパルスモードで、同じ波長を用いた場合、フォトカソードに照射するレーザー径およびその位置は変化しない。このため、空間電荷効果がない場合、その光源位置およびビームエミッタンスは同じである。すなわち、照射条件が一定であれば、電子線の干涉性はCW モードとパルスモードで同様となる特徴を有している。

強度変調したCW レーザーを用いて、TEM 像を取得した<sup>26)</sup>。図5はCW から  $\mu\text{s}$  までのパルス電子線を用いて取得したTEM 像である。ここで、TEM 像は、結像系偏向器により1 kHz の周期で振動させている。この結果はパルス幅に対応した時間情報を抜き出したTEM 像の取得が可能であることを示しているだけでなく、駆動パルスレーザーと偏向器制御系を同期させることで、パルス電子線と偏向器の同期が可能

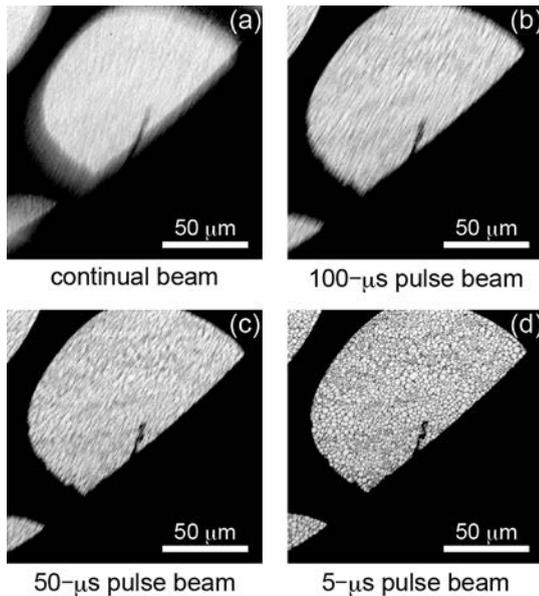


図5 時間分解 TEM 像. 各パルス幅における 1 kHz 周期で振動するマイクログリッドと鉄薄膜の TEM 像を示している.

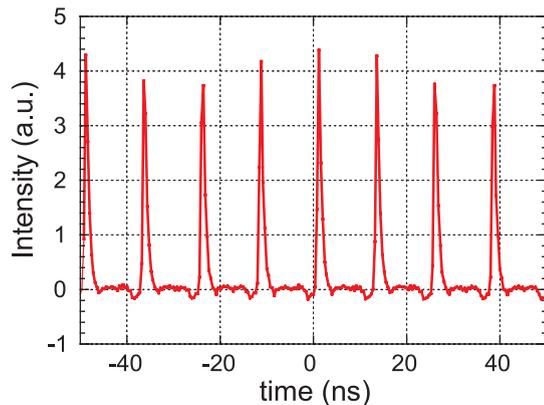


図6 繰り返し周波数 80 MHz で試料に照射されるピコ秒パルス電子列.

なシステムであることを示している. これは DTEM モードでの時間シリーズの撮像に非常に重要な要素技術である.

一方, Ti: Sapphire モードロックレーザーをシードレーザーとして, ポンププローブ測定系を構築した. これにより電子線発生用励起レーザーにパルス幅 1.2 ps ~ 20 ps のレーザー, サンプル励起用レーザーにパルス幅 180 fs のレーザーを同時に生成することに成功している. このピコ秒パルスレーザー光 (波長分散幅 0.9 nm 以下) により, スピン偏極度を高く保持した状態でパルス電子線発生が可能となる. これはスピン偏極度の波長スペクトラムから要請される波長幅を満たしている<sup>23)</sup>. このピコ秒レーザーを用いて生成した電子線パルス列の様子を図 6 に示す. シードレーザーの持つ繰り返し周波数 80 MHz で 18 ps パルス電子線が発生している.

さらに我々は, パルス電子線によるコヒーレント時間分解 TEM の実現を目指している. このため, まず電子線パイ

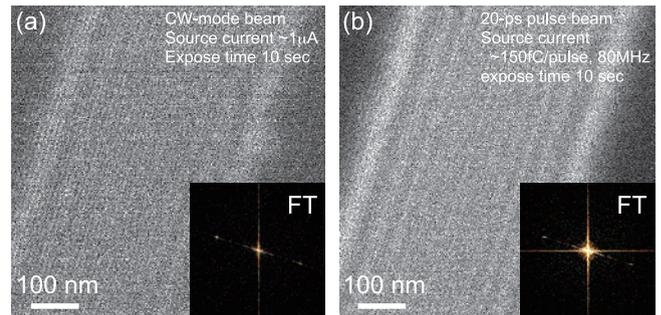


図7 電子線パイプリズムによる干渉縞とそのフーリエ変換図形. (a) は CW モードにおけるデータであり (b) はパルスモードにおいて取得されたデータである. それぞれ照射条件, 露光時間は一定にしている.

リズムを用いてピコ秒パルス電子線による干渉縞が得られるかを実験した. 図 7 (a) に CW モードにおけるパイプリズムを用いた干渉縞と, (b) 20 ps パルス電子線による干渉縞を示す. そのフーリエ変換図形も併せてそれぞれに載せてある. CW モードにおけるデータは電子銃におけるソース電流 1  $\mu\text{A}$ , 露光時間 10 秒で取得したものである. 一方, 20 ps パルス電子線では, カソードにおいて 150 fC/pulse の電子パルスを用いて取得した. 露光時間は CW と同じ 10 秒で, その繰返し周波数は 80 MHz である. フレネル縞と区別するため, 周期的な間隔をもつ干渉縞をフーリエ変換図形から確認した. パルス電子線を用いた場合でもフーリエ変換図形に同様の輝点が観測されていることから, 干渉縞が得られていることが分かる. このことからパルス電子線による時間分解位相情報の抽出が可能であることを明らかにした. ここで, パルスモードにおける干渉縞の Visibility が低下していることに気づく. これは 150 fC/pulse と非常に高い電荷量を持ったパルス電子線であるため, クーロン反発による空間電荷効果が顕著に起こり, 横方向エミッタンスの増大とビーム平行性の低下し, 横方向の干渉性が低下したためと考えられる. しかし, 20 ps のパルス幅で 150 fC/pulse という高い電荷密度であっても干渉縞が観測されていることは, 半導体フォトカソードのような平面から放出される電子源の利点であるといえる. 低電荷量のパルス電子線でも実現可能であるが, その場合は長時間露光が必要となり電子顕微鏡本体の高い安定性が要求される. この点からも, 半導体フォトカソードを利用した電子顕微鏡は, 他の UEM に比べ, コヒーレンスに着目した時間分解測定で有利であると言える.

## 6. まとめ

半導体フォトカソードを利用した SPTEM では, これまでにピコ秒パルス電子線発生とそれを用いた TEM 像, 干渉縞観測までを実現した. ここで紹介した結果はストロボスコーピクな測定方法によるものであるが, UEM モードによる時間分解測定が可能であることを示しており, スピン分解と時間分解を同時に実現する新たな電子顕微鏡の実現へ第一歩を踏

み出している。また、局所状態を時間軸で捉え、過渡現象の測定からエネルギー損失過程を解明することで省エネルギーデバイス等の高効率化に寄与することが可能となり、プラズモン・ポラリトンの高速時間分解測定によるプラズモニクスデバイスへの展開も視野に入る<sup>27,28)</sup>。また本装置を活用し、時間分解スピン位相情報の抽出という他に類を見ない独創的な分析手法の開拓を進めていく。

## 謝 辞

日立製作所中央研究所の品田様、高口様、菅谷様、古川様そして富田様には透過電子顕微鏡開発におけるサポートを頂き、誠にありがとうございます。また名古屋大学・丹司先生、大阪大学・山崎先生、名古屋工業大学・浅香先生、CNR・Grillo先生におかれましては、コヒーレンスや干渉実験から磁性材料評価に至る様々な議論・ご指導を頂き、ここに感謝いたします。本研究は、科学研究費補助金・若手研究(A)(25706031)および挑戦的萌芽研究(15K13404)の補助により推進されている。

## 文 献

- 1) Roingeard, P.: *Biol. Cell*, **100**, 491–501 (2008)
- 2) Iijima, S.: *Nature*, **354**, 56–58 (1991)
- 3) Tonomura, A., Osakabe, N., Matsuba, T. *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 792–795 (1986)
- 4) Miller, R.J.D.: *Science*, **343**, 1108–1116 (2014)
- 5) Siwick, B. and Collet, E.: *Nature*, **496**, 306–307 (2013)
- 6) Zhu, P.F., Berger, H., Cao, J. *et al.*: <http://arxiv.org/abs/1304.5176>
- 7) Tokita, S., Hirokane, M., Murakami, M. *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 215004 (2010)
- 8) Murooka, Y., Naruse, N., Sakakihara, S. *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 251903 (2011)
- 9) Armstrong, M.R., Reed, B.W., Torralva, B.R. *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 114101 (2007)
- 10) Park, H.S., Baskin, J.S. and Zewail, A.H.: *Nano Lett.*, **10**, 3796 (2010)
- 11) Piazza, L., Masiel, D.J., LaGrange, T. *et al.*: *Chem. Phys.*, **423**, 79–84 (2013)
- 12) Feist, A., Echtenkamp, E., Schauss, J. *et al.*: *Nature*, **521**, 200–203 (2015)
- 13) INSTITUT DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE DES MATERIAUX DE STRASBOURG – UTEM, <http://utem.u-strasbg.fr/>
- 14) Nishitani, T., Nakanishi, T., Yamamoto, M. *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **97**, 094907 (2005)
- 15) Togawa, K., Nakanishi, T., Baba, T. *et al.*: *Nucl. Instr. and Meth. A*, **455**, 118 (2000)
- 16) Aulenbacher, K., Schuler, J., Harrach, D.V. *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **92**, 7536 (2002)
- 17) Kuwahara, M., Kusunoki, S., Jin, X.G. *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 033102 (2012)
- 18) Furuta, T., Taniyama, H. and Tomizawa, M.: *J. Appl. Phys.*, **67**, 293 (1990)
- 19) Penn, D.R.: *Phys. Rev. B*, **35**, 482–486 (1987)
- 20) Sugiyama, H., Kobayakawa, H., Takeda, Y. *et al.*: *J. Japan Inst. Metals*, **69**, 493–496 (2005)
- 21) Shinohara, R., Yamaguchi, K., Hirota, H. *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 7093 (2000)
- 22) Honda, Y., Matsuba, S., Jin, X.G. *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 086401 (2013)
- 23) Jin, X.G., Yamamoto, N., Nakagawa, Y. *et al.*: *Appl. Phys. Express*, **1**, 045002 (2008)
- 24) Kuwahara, M., Kusunoki, S., Nambo, Y. *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 193101 (2014)
- 25) Silverman, M.P.: *Phys. Lett. A*, **120**, 442 (1987)
- 26) Kuwahara, M., Nambo, Y., Kusunoki, S. *et al.*: *Microscopy*, **62**, 607–614 (2013)
- 27) Yamamoto, N. and Saito, H.: *Opt. Express*, **22**, 29761 (2014)
- 28) Koh, A.L., Fernandez-Dominguez, A.I. *et al.*: *Nano Letters*, **11**, 1323 (2011)