

相対論的フェムト秒電子線パルスによる超高速電子顕微鏡の研究

Ultrafast Electron Microscopy Using Relativistic-Energy Femtosecond Electron Pulses

楊 金 峰

Jinfeng Yang

大阪大学産業科学研究所

要 旨 時間的に 100 フェムト秒、空間的にサブナノメートルの分解能を有する高速測定は、世界中の物質構造科学研究者が待望してやまない「夢」である。本稿では、加速器から生まれたフォトカソード高周波 (RF) 電子銃技術、これを用いたフェムト秒超短パルス電子ビームの発生、我々が世界に先駆けて推進している相対論的フェムト秒電子線パルスを用いた高速電子顕微鏡の開発現状を紹介する。最後に、相対論的エネルギー電子線パルスを用いた電子回折や透過イメージの測定について報告する。

キーワード：超高速電子顕微鏡、フェムト秒電子線パルス、高周波電子銃、透過型電子顕微鏡

1. はじめに

近年、物質科学が飛躍的に発展し、物質構造相転移、電荷・エネルギー移動、化学反応等のナノ領域に特有な物理化学現象に基づいた新たな物質の設計とその応用に大きな注目を集めている。特に、構造相転移現象や種々の反応過程を積極的に利用した、平衡状態では達成が不可能な高効率・超高速な機能を持つ画期的なデバイス・材料・システムの創製が期待されている。物質構造変化を伴う超高速現象を解明するためには、物理・化学的な素過程を支配する格子系や分子系の運動の観察が不可欠である。そのために、原子の位置をその振動と同じ程度の時間分解能、 ~ 100 fs で捉えることのできる測定技術が要求されている。近年、フェムト秒レーザーによる短パルス電子ビームの発生、時間分解電子回折と電子顕微鏡技術が急速に発展されてきており、物質における超高速で進行する構造相転移や反応過程に関する詳細な知見が獲得されつつある。しかし、低エネルギー領域での空間電荷効果による電子線パルス幅が制限されるため、大強度のフェムト秒電子線パルスが発生できず、世界中の物質科学者が長年に望まれる 100 fs とサブナノメートルの時空間分解能を同時に実現する超高速電子顕微鏡技術は、依然にまだ「夢」の段階に留まっている。

そこで、我々は、加速器から生まれたフォトカソード高周波 (RF) 電子銃を用いてエネルギーが 1 ~ 3 MeV のフェムト秒電子線パルスを発生させる技術を開発し、相対論的エネルギー領域の超高速電子顕微鏡の研究を進めてきた。本稿で

は、この超高速電子顕微鏡開発の経緯と現状について紹介したい。まず、本研究に相対論的エネルギー電子線を用いる最大の理由は、パルス内の空間電荷効果の低減である。今までの時間分解電子顕微鏡の研究^{1,2)}では、加速電圧が 200 kV 以下のフォトカソード直流 (DC) 電子銃を用いた。この方式では、カソードから発生した光電子を DC 電場で加速する間と、電子顕微鏡レンズ系に輸送する間に空間電荷効果によりパルス幅とエネルギー分散が大きく広がる。例えば³⁾、エネルギーが 30 keV、電子数が 10^4 個の電子線パルスを僅か 40 cm の距離で輸送する間に、空間電荷効果によりパルス幅が 100 fs から数 ps に広がり、エネルギー分散が 10^3 に増大し、時間と空間共に分解能が制限される。低エネルギー領域での空間電荷効果の問題を避けるために、米国 California 工科大学の Zewail 教授らの研究グループ¹⁾は、フェムト秒レーザーパルス励起によるパルス当たり電子数が 1 個のシングル電子パルスを発生し、ストロボスコープ法を利用した時間分解電子顕微鏡法を開発した。しかし、この方式では、単一パルス (シングルショット) でイメージ像を取得することは不可能である。すなわち、物質における構造変化や反応過程の大部分と言われる「不可逆過程」の観察ができない。本研究では、フォトカソード RF 電子銃をフェムト秒レーザーが駆動させ、パルス幅が 100 fs、パルス当たりの電子数が $10^7 \sim 10^8$ 個の短パルスかつ大強度の電子ビームが実現可能である。これにより、シングルショットの測定や、今まで測定困難である不可逆な構造相転移現象や反応過程の観測が期待できる。我々の RF 電子銃を用いた MeV 時間分解電子回折の研究^{4~6)}では、このフェムト秒電子線パルスの発生を実現し、それを用いたシングルショットの電子回折測定に成功した。

相対論的エネルギー電子線を用いるもう一つのメリット

〒 567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1

E-mail: yang@sanken.osaka-u.ac.jp

2015 年 8 月 18 日受付

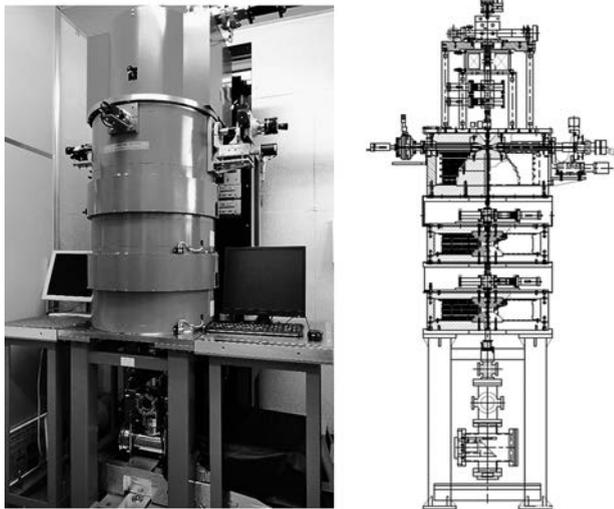


図1 RF電子銃を用いた超高速電子顕微鏡実証機の写真(左)と構成図(右)

は、試料中の電子線非弾性散乱と弾性散乱の多重散乱が低減できる。電子回折波による物質構造解析は、“一回散乱の近似”前提の下で行われている。低エネルギー電子回折では、レーザー励起に伴って Bragg 回折強度と共に0次回折強度も減少している。この動力学条件下では、回折強度の解析は極めて複雑になり、直接的な構造的知見を得る事が困難である。MeV 電子による回折実験は、その問題の影響が少なく、1回散乱近似での構造解析手法が適用可能であり、物質構造変化ダイナミクスと反応過程の解釈や理解が容易である。

2. 相対論的エネルギーの超高速電子顕微鏡装置

我々は、100 fs と 1 nm の時空間分解能を有する測定技術の実現を目指して、世界に先駆けて RF 電子銃を用いた相対論的フェムト秒電子線パルスによる超高速電子顕微鏡の研究を進めてきた。図1に、2012年10月に完成した世界初のRF電子銃を用いた超高速電子顕微鏡の実証機を示す。本装置は、フェムト秒電子線パルスを発生するフォトカソードRF電子銃、コンデンサレンズ、コンデンサ絞り、対物レンズ、中間レンズと投影レンズから構成されるMeV電子レンズ光学系、微弱なMeV電子ビーム透過像を高感度で測定する検出部とフェムト秒電子線パルス発生と試料励起のためのフェムト秒レーザーから構成されている。また、フェムト秒レーザーを除く各装置は、企業の市販品ではなく、関連研究者の経験と知恵・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、RF電子銃、MeV電子レンズ光学系と検出部の特徴と性能について紹介する。

2.1 フェムト秒短パルスRF電子銃

フェムト秒の分解能を実現するためには、空間電荷効果の問題を克服し、高品質かつ大強度のフェムト秒電子線パルスの発生が必要不可欠である。このような電子線パルスを得るために、相対論的エネルギーの電子源が唯一の候補である。

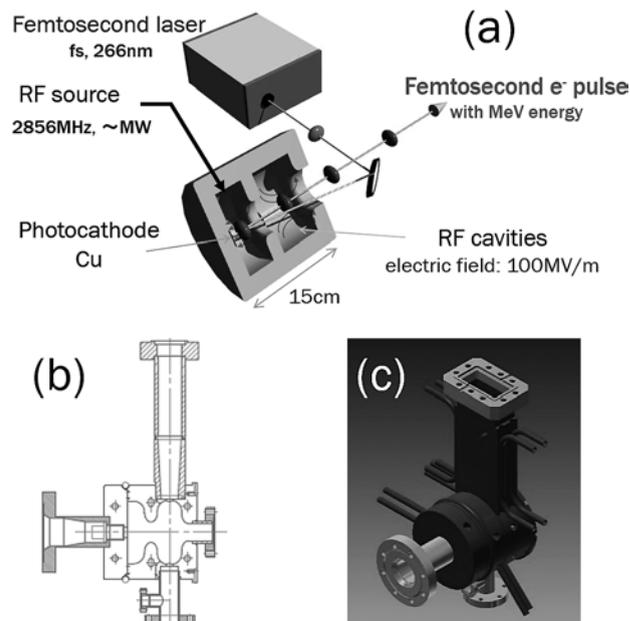


図2 フォトカソードRF電子銃の原理図(a)、断面図(b)と概観図(c)

そこで、我々は今までフォトカソードRF電子銃の開発経験^{7,8)}とそれを駆使した短パルス電子ビームの発生技術^{9,10)}を生かして、100 fs を切る極短パルスかつ大強度電子ビームが発生可能なRF電子銃を設計し、製作した。図2に、RF電子銃によるフェムト秒電子線パルスの発生原理、本RF電子銃の断面図と外観図を示す。本RF電子銃の加速空洞は、ハーフセルとフルセルから構成される。フォトカソードはハーフセルの端面に取り付けられ、加速空洞に大電力のRFパルスを導入することにより非常に高いRF電場が共振される。実験では、共振周波数が2856 MHz(Sバンド)、RFパワーが7 MWを使用する時、RF電場が100 MV/mに達する⁹⁾。この電場強度はDC加速電場の10倍以上となる。従って、レーザー照射によりカソードから生成された光電子がこのRF電場によって瞬時に相対論的エネルギーに加速され、空間電荷効果によるパルス幅の増大やエネルギー幅の広がり的问题が一気に解決できる。また、フェムト秒レーザー光を照射すると、ほぼ光パルス幅と等しいフェムト秒電子線パルスを得ることが可能である。

本RF電子銃では、RF電場の非線形効果によるビームの空間広がりやエネルギー幅の増大を極限まで低減するために、最も対称性が良い丸型加速空洞を採用した。さらに、より理想に近い加速電場を実現するために、空洞間のirisの形状も精密に計算し、最適化した楕円形状を用いた。本研究では、フォトカソード材料として、電気的と熱的伝導性能が良く、寿命が長い無酸素銅を使用した。無酸素銅を選定したもう一つ理由は、速い時間応答性であり、フェムト秒電子線パルスの発生に適している。量子効率¹¹⁾は 10^{-5} であった。カソードの光源として、フェムト秒Ti:Sapphireレーザーの3倍波UV光(266 nm, パルス幅90 fs)を用いた。表1に、RF電

表 1 RF 電子銃から発生する電子ビーム特性の目標値

Electron energy	1 ~ 3 MeV
Pulse length	100 fs
Emittance (unnormalized)	10^{-8} m-rad
Energy spread	$10^{-4} \sim 10^{-5}$
Electron number	$10^7 \sim 10^8$ e ⁻ /pulse

子銃から発生する電子ビームパラメータの目標値を示す。実験では、パルスエネルギーが 10 μJ 以上の UV 光を無酸素銅カソードに照射すれば、パルス当たりの電子数が 10⁷ 個のビームが発生可能である。

RF 電子銃から生成する電子ビームのエミッタンス（ビームの広がりサイズに対する位相空間分布の面積）は、電子がカソードから出る時の初期エミッタンスに支配される。この初期エミッタンスは、カソードに照射するレーザースポット径と光電子の初期エネルギー幅に依存する^{12,13)}。カソードから発生する光電子の初期エネルギー幅は、カソード材質の仕事関数、照射レーザー光子エネルギーとカソードでの電場強度（Schottky 効果）に決まる。本実験の条件下（加速電場 100 MV/m、無酸素銅カソードに 266 nm のレーザーを照射する場合）では、 $E_{kin} = 0.26$ eV であった¹²⁾。初期エミッタンスを低減する方法として、照射するレーザースポット径を小さくする方法と、コンデンサ絞りによりビームをコリメートする方法の 2 つがある。本実験では、パルス当たりの電子数は 10⁷ 個の時、直径 0.5 mm 以下のコンデンサ絞りをを用いてビームをコリメートすれば、目標の 10^{-8} m-rad のエミッタンスが得られることが分かった¹³⁾。

RF 電子銃から発生した電子ビームのパルス幅とエネルギー分散はビームエネルギーに大きく依存する。シミュレーション（図 3 に示す）では、電子ビームの加速エネルギーが 1.5 MeV 以下の時、空間電荷効果によるパルス幅とエネルギー分散共に増大するが、1.5 MeV 以上であれば、空間電

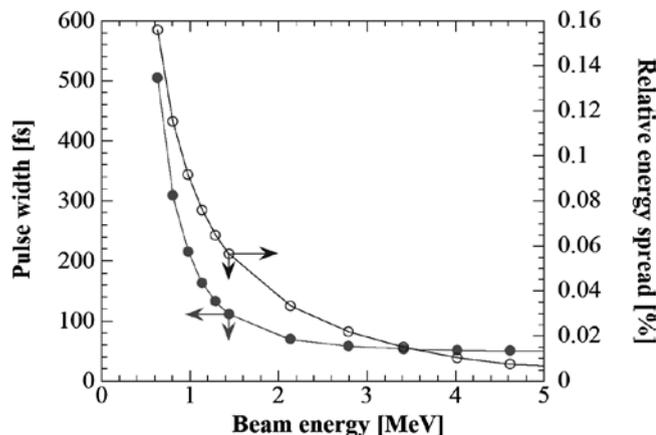


図 3 電子線パルス幅とエネルギー分散のビームエネルギーに対する依存性のシミュレーション結果⁴⁾

荷効果が抑えられ、目標値であるパルス幅 100 fs とエネルギー分散 10^{-4} の電子ビームが発生可能であることが分かった。また、本 RF 電子銃に冷却機構の改良や増強も行っており、将来的に 1 kHz の高繰返し運転に適用可能であり、フェムト秒短パルス電子源として、世界最高性能を有する。

2.2 MeV 電子レンズ光学系と検出部

本実証機では、電子の入射および制御は図 1 に示すように 1 台コンデンサレンズ (CL) とコンデンサ絞りをを用いて行われた。我々の RF 電子銃を用いた電子回折の実験では、CL と直径 0.3 mm のコンデンサ絞りの組み合わせにより試料への収束角 $\Delta\theta = 0.05$ mrad を実現しており、本開発目標である $\Delta\theta < 0.1$ mrad を達成した。結像部には、対物レンズ、中間レンズと投影レンズの 3 つの強磁場レンズを用いた。球面収差、色収差と非点収差を最小化するために、磁極やヨークの形状を最適化しており、電子レンズ系として十分な特性が実現されている。対物レンズでは、上極と下極に非対称の構造を採用し、最大起磁力が 35 kAT である。磁極は、鉄とコバルトを 1 対 1 の割合で混合した飽和磁束密度が高いパーメンジュール軟磁性材料を使用しており、最大磁場強度 2.3T の発生が可能である。対物レンズの焦点距離は、電子ビームエネルギーが 2 MeV の時、5 mm である。試料は、サイドエントリ法による挿入される。中間レンズと投影レンズの磁極では、それぞれに純鉄とパーメンジュール軟磁性材料を使用した。3 つのレンズのポールピース直径は、13 mm である。

時間分解イメージ測定には、検出器そのものの時間分解能に依存しないが、電子波の高感度検出は極めて重要である。特に、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、パルス幅、エミッタンスおよびエネルギー分散に対して増大効果をもたらすため、可能な限り少ない電子数での測定が望まれる。そこで、我々が MeV 電子回折測定⁷⁾に成功したパルスあたり少数の電子数でも測定可能な Tl をドーブした CsI の柱状結晶化素子と浜松フォトリクス社製の Fiber Optic Plate を採用した。素子から発生した光は、厚さが 5 μm のポリマー上でアルミニウム蒸着した 45 度の反射ミラーにより伝搬され、最後に浜松フォトリクス社製の CCD カメラ (ORCA-R2) を用いて測定される。

3. 実証機における電子回折図形と透過電子顕微鏡像の測定結果

実証機における拡大倍率や分解能の測定は、現在進行中である。以下に MeV のフェムト秒電子線パルスを用いた電子回折と透過電子顕微鏡像の測定例を紹介する。図 4 に、パルスあたり電子数が 10⁷ 個の MeV 電子線パルスを用いた厚さ 10 nm 金単結晶と厚さ 100 nm の絶縁体 Mica 単結晶 (K(Fe,Mg)₃(AlSi₃O₁₀)(OH,F)₂) のシングルパルス、10 パルス、100 パルスで観測した透過回折図形を示す。RF 電子銃からの暗電流の影響が殆どなく、金単結晶薄膜では 10 パルス積算で十分明瞭な回折パターンが得られていることと、シングルショットの測定に成功したことが大きな成果である。これは、

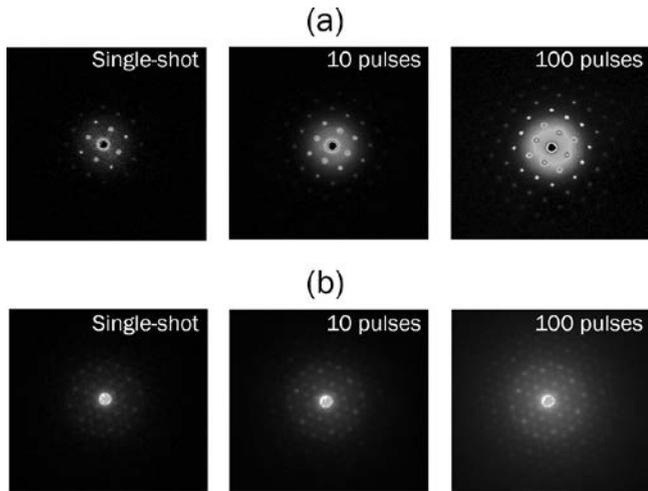


図4 金単結晶(a)とMica単結晶(b)に対してシングルパルス、10パルス、100パルスの測定で得られた回折図形

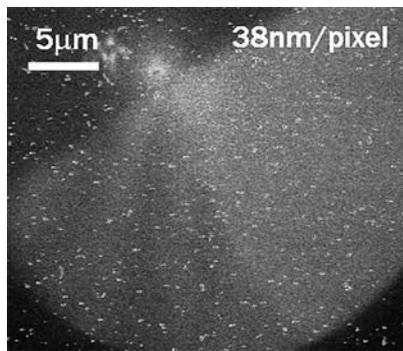


図5 金単結晶薄膜に対して得られた透過MeV電子顕微鏡像(明視野像)

高精度のRF電子銃と電子レンズ系を使用した成果である。シングルショットで測定可能となったことは、今まで観測不可能であった不可逆過程に対する超高速構造変化ダイナミクスの研究を可能にするという極めて大きな意義がある。また、回折パターンのゼロ次スポットのシャープさと回折スポット幅から、電子ビームの試料への収束角が小さく(エミッタンスが小さい)、ビームのエネルギー分散($\sim 10^{-4}$)が小さいことが分かる。図5に、厚さ10nm金単結晶薄膜の透過MeV電子顕微鏡像(明視野像)を示す。測定条件としては、試料にビームを集束せず、CLにより平行化した電子ビームを用いた。試料でのビームサイズは1mmであり、測定時間は15分、パルスの繰返しは10Hzであった。試料に照射するパルス数は約9000個であった。拡大倍率は1200倍であるため、金薄膜の凸凹やしわ模様しか観測できなかったが、今後、CLを用いて試料上のビームサイズを10 μ m以下に集束し、ビーム輝度を向上させると共に、新たに中間レンズを1台製作して倍率を拡大し、目標の空間分解能の実現を目指すと考えている。

4. まとめ

以上、フォトカソードRF電子銃技術、それを駆使したフェ

ムト秒電子線パルスの発生、我々が世界に先駆けて推進している相対論的フェムト秒電子線パルスを用いた高速電子顕微鏡の研究を紹介した。加速器から生まれたフォトカソードRF電子銃は、先端加速器への応用だけではなく、高速電子回折や電子顕微鏡の最先端計測分野にも利用されつつある。紙面の都合上、詳細な記述は割愛するが、RF電子銃を用いたフェムト秒時間分解MeV電子回折は、フェムト秒時間領域における光誘起構造相転移ダイナミクスの解明において、強力なツールとなっている^{14,15)}。さらに、我々が開発したフォトカソードRF電子銃は、僅か15cmの長さで、1~3MeVまで加速できる。勿論、更なる低エミッタンス化、単色化や安定化などの課題が残されているが、今後、RF電子銃を改良して分解能をÅにまで高めれば、このRF電子銃を用いた新しい超高压電子顕微鏡は、電子顕微鏡の性能だけを考えても、小型かつ安価で、一般的な研究施設や研究室でも導入可能である。更に、フェムト秒の高時間分解能が付加されることを考えれば、次世代の電子顕微鏡の誕生と言っても言い過ぎではない、世界中の物質構造科学研究者が待望してやまない「夢の装置」である。

謝 辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金(基盤研究(A), 22246127, H22~24)「フェムト秒時間分解電子顕微鏡の基礎研究」と(基盤研究(A), 26246026, H26-28)「フェムト秒時間分解電子顕微鏡に関する研究」によって遂行可能となった。装置建設や運転等においては、高エネルギー加速器研究開発機構の浦川順治教授、照沼信浩教授と高富俊和氏、大阪大学超高压電子顕微鏡センターの保田英洋教授と谷村克己特任教授、大阪大学産業科学研究所吉田研究室の教員・学生、量子ビーム科学研究施設の教員と技術職員の方々にも最大限の協力をいただいた。関連する方々に深く感謝したい。

文 献

- 1) Zewail, A.H.: *Science*, **328**, 187-193 (2010)
- 2) Campbell, G.H. *et al.*: *J. Electron Microsc.*, **59**, S67-S74 (2010)
- 3) Siwick, B.J. *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **92**, 1643-1648 (2002)
- 4) Yang, J. *et al.*: *Radiat. Phys. Chem.*, **78**, 1106-1111 (2009)
- 5) Yang, J. *et al.*: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **637**, S24-29 (2011)
- 6) Murooka, Y. *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 251903 (2011)
- 7) Yang, J. *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 8702-8707 (2005)
- 8) Yang, J. *et al.*: *Nucl. Instrum. Method Phys. Res. Sect. A*, **491**, 15-22 (2002)
- 9) Yang, J. *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **92**, 1608-1612 (2002)
- 10) Kan, K. *et al.*: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **659**, 44-48 (2011)
- 11) Sakai, F. *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 1589-1594 (2002)
- 12) Yang, J. *et al.*: *IEEJ Trans. Electronics, Information and Systems*, **134**, 515-520 (2014)
- 13) Yang, J. *et al.*: *Proc. of IPAC2015, Richmond*, 2259-2261 (2015)
- 14) Giret, Y. *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 253107 (2013)
- 15) Daraszewicz, S.L. *et al.*: *Phys. Rev. B*, **88**, 184101 (2013)