

原子の動きを「コマ撮り」する小型装置の開発



羽田 真毅*1,2
Hada Masaki



田久保 耕*2
Takubo Kou



矢嶋 渉*1
Yajima Wataru



榎原 真人*3
Kuwahara Makoto



腰原 伸也*2
Koshihara Shin-ya

1 はじめに

本稿は、2022年に筆者らがサブ100 fsのパルス幅を持つ電子線を用いた超高速時間分解電子線回折装置を開発し発表したもの¹⁾を本誌の読者の方向けに再執筆・再構成したものである。過去20年の間、光学ポンプ・プローブ法をはじめとした様々な超高速時間分解計測により、光誘起相転移現象や光誘起による化学反応は約100 fs以内に生じることが示されてきた。例えば、量子材料の光誘起現象においては、強い電子相関と電子・格子相互作用が光誘起現象の重要な役割を果たすため、研究者は光照射によって生じる電子状態と原子（格子）構造の変化の相関関係の解明を精力的に行ってきた²⁾。光誘起現象において、電子状態の変化は、光学ポンプ・プローブ法及びパルスX線を用いたX線吸収分光法が用いられており、構造変化の計測には超高速時間分解X線回折法³⁾及び電子線回折法が利用されている。

筆者らが開発した超高速時間分解電子線回折装置はコンパクトな設計で、数m四方の光学定盤上に構築可能である。光パルスをフォトカソードに照射し、光電子効果によって発生した電子線パルスは静電界により～100 keVに加速される。この電子線パルスはシングルセルSバンドRF空洞により、電子線パルス前方を減速、後方を加速することによりパルス幅を～150 fsに圧縮することができる⁴⁾。電子線パルスでは、シングルショット計測でサブ100 fsの時間分解能が実現されているが、電子線パ

ルスと光学パルスとの間に時間差（ジッター）が生じるため、繰り返し計測においてサブ100 fsの時間分解能での材料計測ははまだ実現されていない。

超高速時間分解電子線回折法を用いることにより、様々な物質や分子の光照射による構造ダイナミクスを明らかにすることができる。例えば、光誘起による電荷密度波の抑制やコバルトダブルペロブスカイト結晶の光誘起酸素イオン融解現象、及び有機塩の電荷秩序の光誘起融解はその好例である⁷⁻¹⁰⁾。前述のように、これらの物質の構造変化は光励起の100 fs以内に生じることが分かっており、これらの物質の光誘起現象の理解には100 fs以下の時間分解能を持つ構造ダイナミクス計測手法すなわち100 fs以下のパルス幅を持つ超高速時間分解電子線回折システムが必要となる。本稿では、筆者らが構築した、高精度ジッター同期ユニット（FemtolockTM 2, Spectra-Physics社製）を搭載したTiサファイアレーザーをベースとしたサブ100 fs電子線パルス幅の超高速時間分解電子線回折装置の詳細について紹介する。これまで報告されているRF圧縮技術を使用した時間分解電子線回折装置では、約80 MHz領域のフェムト秒レーザーの発振周波数をマスターオシレーターとして利用し、RF空洞と時間同期するが、マスターオシレーターの周波数が低いためその側波帯の影響や電気ノイズ等の影響によって、レーザーとRF空洞間でタイミングジッターをサブ100 fsレベルに抑えることは困難であった。筆者らは、3 GHzのマスターオシレーターを用意し、それとフェムト

秒レーザー及び RF 空洞をそれぞれ時間同期することで、この問題点を克服した。光学ポンプ・プローブ法を用いた時間分解測定により、Si に波長 400 nm の光を照射すると励起後 10 fs 以内に構造変化が始まることが知られており¹¹⁾、本研究では、極薄 Si 膜の初期構造ダイナミクスを時間分解電子線回折測定で観測することで、この電子のパルス幅がサブ 100 fs であると推定した。今回開発したシステムは、高繰り返しかつ高輝度、極短パルス電子線を兼ね備えており、様々な無機及び有機結晶の構造ダイナミクス計測を進めていくために理想的な装置である。

2 実験セットアップ

図 1 に、開発した超高速時間分解電子線回折セットアップの概要を示す。フェムト秒レーザーと RF 電子圧縮空洞を同期するために、高精度のマスターオシレーター (SMA100B RF, Rohde & Schwarz GmbH & Co KG 社製) を使用して 2.999264 GHz の RF 信号を生成した。マスター RF 波を FemtlockTM 2 を介して Ti サファイア発振器 (ElementTM 2, Spectra-Physics 社製) を駆動した。オシレーター光パルスの中心波長は 795 nm でパルス幅は 20 fs である。オシレーター光パルスは、Ti サファイア再生増幅器 (Solstice[®] AceTM, Spectra-Physics 社製) により、パルス幅 35 fs、中心波長 800 nm、出力 5 mJ/pulse に増幅される。再生増幅器から出力されるフェムト秒パルスは、ビームスプリッターによりポンプ光側とプローブ光側に分けられる。プローブ光側では、非線形光学結晶により第三高調波を発生し波長 266 nm に変換され、真空チャンバー内の金フォトカソードに集光されパルス電子を発生する。このパルス電子線は 100 kV の静電界により加速され、磁気レンズによって平行ビームにされ、TM₀₁₀ タイプの RF 空洞 (Dr.X Works B.V. 社製) によってパルス圧縮される。パルス圧縮された電子線は下流の極薄 Si 試料 (50 nm) を透過、回折され、CCD カメラ (iKon-L 936, Andor-Oxford 社製) により、試料から回折された電子線の空間分布形状 (回折図形) を記録する。一方で、ポンプ光側の光パルスは光学遅延回路に導入された後、非線形光学結晶を用いた第二高調波発生により波長 400 nm に変換し、超薄

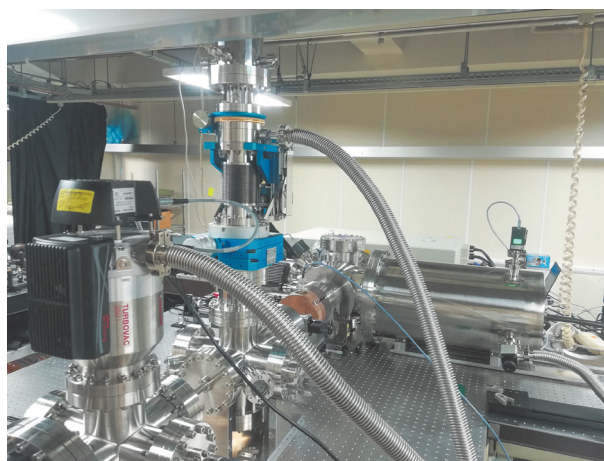
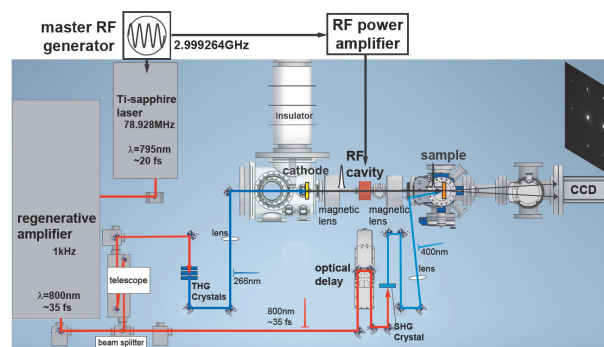


図 1 超高速時間分解電子線回折装置の概略図及び写真
文献 1) より引用

Si 試料を励起する。

図 2(a) に、本装置のタイミングブロック図を示す。2.999264 GHz のマスター RF 波は、フェムト秒レーザーシステムと RF 空洞を時間的に制御する。マスター RF 波は、レーザーシステムセクターの高精度ジッター同期ユニットに導入され、Ti サファイア発振器を 78.928 MHz の繰り返し周波数で駆動する。FemtlockTM 2 により、オシレーター光パルスの出力周波数を基準となる RF ソースにロックすることができ¹²⁾、システムのジッターを最小限に抑えるために、筆者らは ~3 GHz の基準周波数でロックした。レーザーシステムセクターにおいてジッターは、FemtlockTM 2 同期ユニット内でのみ発生し、その値は常時モニター可能である (<20 fs)。Ti サファイア発振器がキャビティーロックされているため再生増幅器ではジッターは発生しない。最終的に再生増幅器から出力される光パルスの繰り返し周波数は 1 kHz となる。

マスター RF 波は RF セクターの移相器及び固体型パワーアンプ (R&K Co. Ltd. 社製) に導入され、

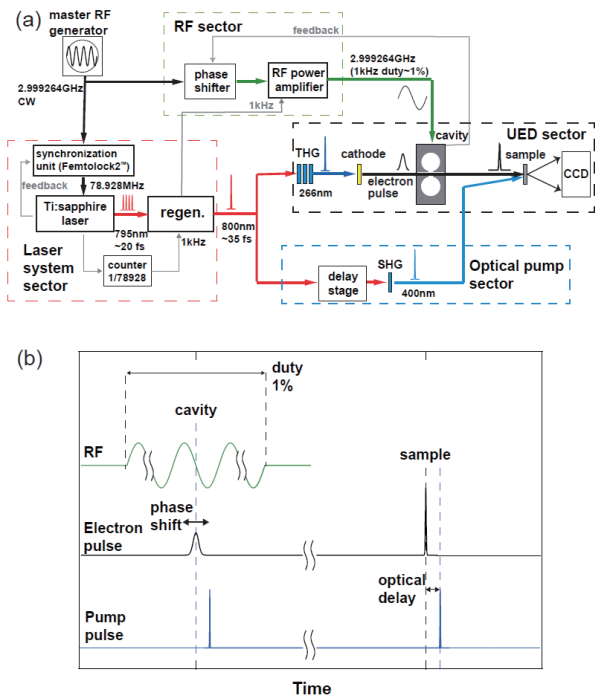


図2 時間分解電子線回折システムのブロック図(a)とタイミングチャート(b)

チャートの左側及び右側の点線位置は、RF空洞位置及びサンプル位置でのタイミングを示している。文献1)より引用

RF波と電子線パルスとの間の位相を制御しつつ増幅を行う。ただし、パワーアンプと移相器の帯域幅は 2999.85 ± 10 MHzである。RFセクターでは、パワーアンプ以降のRF波のデューティ比を1%とし、その繰り返し周期は再生増幅器と同期した1msで稼働する。RF空洞からの反射波をモニターし、フィードバック回路によりその位相と電力を安定化させ、RF電場が長時間ドリフトするのを防ぐ。水冷システムによりRF空洞の温度が $38.85 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$ に制御されているため、RF空洞での位相安定度と電圧変動はそれぞれ $\pm 0.03^\circ$ と $\pm 0.1\%$ 以下であった。したがってRF空洞において、プローブ電子線パルスとRF電場間のジッターは無視できるほど小さくなる。以上のように、マスターオシレーターを用いた本同期システムにおけるジッターの発生源は、原則 Femtlock™ 2ユニット内で発生するものに限られる。図2(b)に、RF空洞内へのRF波入力、プローブ電子パルス、及びポンプ光パルスのタイミングチャートを示す。

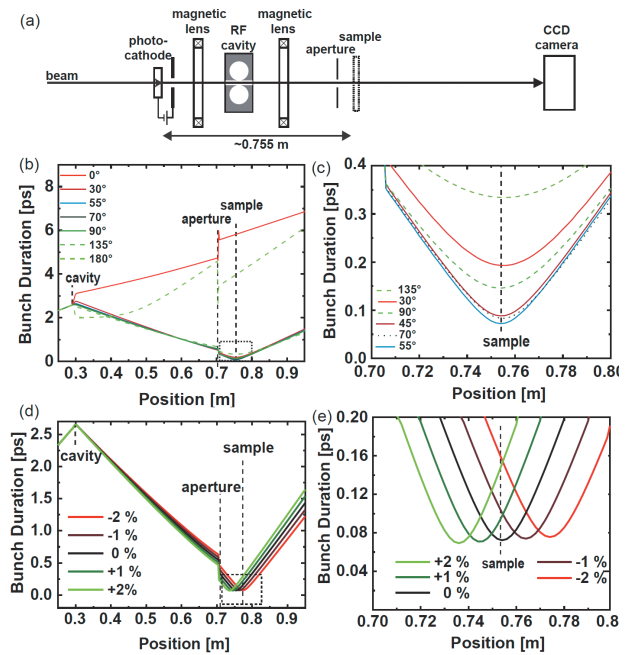


図3 粒子シミュレーションの結果

(a)電子線ビーム経路の概略図、(b)様々な相対位相におけるフォトカソードからの距離とパルス幅の関係性、(c)その試料位置付近での拡大図、(d)相対位相 55° でのフォトカソードからの距離とパルス幅の関係性とその試料位置付近での拡大図(e)。ただしRF電場の基準値(0%)として 2.02 MV/m とした。文献1)より引用

3 粒子シミュレーション

フォトカソードから CCD カメラまでシステム内を直進する電子線ビームのパルス形状を A Space Charge Tracking Algorithm¹³⁾ を用いて計算した。図3(a)に示すように、電子線ビーム経路の実験配置を再現した。電子線源から試料までの距離は 0.755 m とし、バンチ内の電子数は、フォトカソード位置で 227500 個とした。電子パルスのフォトカソード位置でのパルス幅と直径は、それぞれ 30 fs と $100 \mu\text{m}$ とし、静電場 (3.85 MV/m) により、電子線パルスが 100 keV に加速されるとした。磁場レンズはベル型磁場を形成しているとし、Poisson Superfish¹⁴⁾ を使用して、RF空洞内のRF電界形状を計算した。試料の直前に直径 $300 \mu\text{m}$ のアパーチャーを設置し、RF空洞内のRF電場の相対位相と有効電場を変化させて、試料位置でのパルス電子線のパルス幅を計算した。ここで、相対位相 0° (あるいは 180°) で、その電場は最大(あるいは最小)を示す。

図3(b)と(c)は、様々な相対位相に対する電子線パルスのパルス幅の変化を示している。RFの実効電場は、各相対位相に対して最適化され、試料位置

でのパルス幅が最小となるように計算されている。相対位相が 30° から 135° の範囲のパルス幅は、RF 空洞の直後で減少し、サンプル位置で最小値となる。パルス幅が最も小さくなる点は、実効電場が 2.02 MV/m で相対位相が 55° に現れ、半値全幅で 72 fs となる。図 3(d), (e) に、相対位相が 55° での電子線パルスのパルス幅の電場強度依存性を示す。有効電場の最適値 (2.02 MV/m) から $\pm 2\%$ 増加すると、パルスの圧縮位置が試料位置から $\pm 17 \text{ mm}$ 移動することが分かる。これは、電子線のパルス幅が相対位相と実効電場に極めて敏感であることを示している。

4 電子線のパルス幅の推定

筆者らは Si(001) 薄膜の時間分解電子線回折実験により、今回開発した電子線のパルス幅を推定した。試料として、Norcada Inc. 社製の厚さ 50 nm の結晶 Si 薄膜を利用した。電子線の加速電圧は 100 keV で試料位置での電子線ビームのフラックスは 1.7 pA で、これは 10600 電子/パルスに相当する。光ポンプ (波長 400 nm) は入射角 10° でサンプルに入射し、その入射フルエンスは 1.3 mJ/cm^2 である。時間分解電子線回折実験は、繰り返し周波数 1 kHz で行った。

図 4(a) にパルス圧縮をしない状態で得られた電

子線回折図形を示す。図より (220) 及び (400) 面からのブラッグ回折点が観察されているのが分かる。フェムト秒の紫外光による光電子放出はフェムト秒の時間スケールで生じる。電子線パルスは、静電界によって加速されるが、カソードから試料まで移動する間に、空間電荷効果により、縦方向に数ピコ秒、横方向に数百 μm に引き伸ばされる。図 4(b) に、ポンプ光照射後の (220) 及び (400) 面からの回折強度の時間発展を示す。ここで、4 つの対称のブラッグ回折点の強度を平均化し、正規化している。光励起により、(220) 及び (400) 回折点の強度が 10 ps 以内に $2\sim 3\%$ 減少していることが分かる。Si の構造変化は、光照射の数 10 fs 以内に発生するため、回折強度は時間ゼロでステップ関数的に減少し、次の励起光パルスが到達するまでに、変化した構造は指数関数的に元の状態に戻る。光照射直後の変化をポンプ光とプローブ光のパルス幅に対応する 2 つのガウス関数で畳み込み、このシステム全体の時間分解能を支配するプローブ電子線のパルス幅を検討する。ただし、ポンプ光の半値全幅は 35 fs とした。図 4(b) の破線は、(220) 及び (400) 回折強度の時間変化をステップ関数及び指数関数を 2 つのガウス関数で畳み込んだフィッティングカーブである。ここから、指数関数的に戻る時定数は $\sim 20 \text{ ps}$ であり、電子線のパルス幅は $7 \pm 1 \text{ ps}$ であることが分かった。このフィッティングで得られた電子線のパルス幅は、粒子シミュレーションから推定された値と一致している。

図 4(c) に、 1.96 MV/m の RF 電場で電子パルス圧縮を行った Si 膜の電子回折図形を示す。電子線回折図形は、パルス圧縮の有無にかかわらず同様のスポットを示していることが分かる。ただし、電子パルスが縦方向に圧縮され、クーロン斥力が横方向に作用するため、パルス圧縮されたブラッグ回折点はわずかに歪んでいる。図 4(d) は、パルス圧縮にした状態における (220) 面からの電子線回折強度の時間発展を示しており、時間ゼロで非常に速い減衰が観察された。先ほどと同じ手順を使用して電子線のパルス幅を推定すると、パルス幅の推定値は、FWHM で $75 \pm 10 \text{ fs}$ となる。電子線のパルス幅の RF 電場依存性を計測すると、それぞれ 1.34 , 1.72 及び 2.20 MV/m の RF 電場で 2.4 ± 0.6 , 0.6 ± 0.1 及び $3.6 \pm 1.0 \text{ ps}$ となった。実験における電子パル

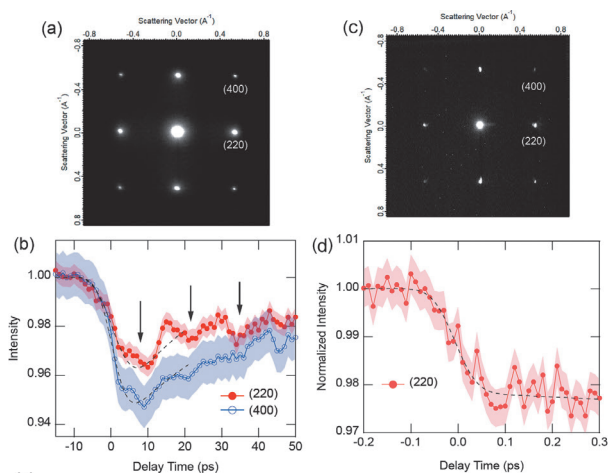


図 4 (a) パルス圧縮なしでの Si(001) 膜の電子線回折図形, (b) パルス圧縮なしでのポンプ光照射後の (220) 及び (400) 回折強度の時間変化, (c) パルス圧縮あり (1.96 MV/m) での Si(001) 膜の電子線回折図形, (d) パルス圧縮ありでのポンプ光照射後の (220) 回折強度の時間変化

破線は本文に記したフィッティング曲線を示す。文献 1) より引用

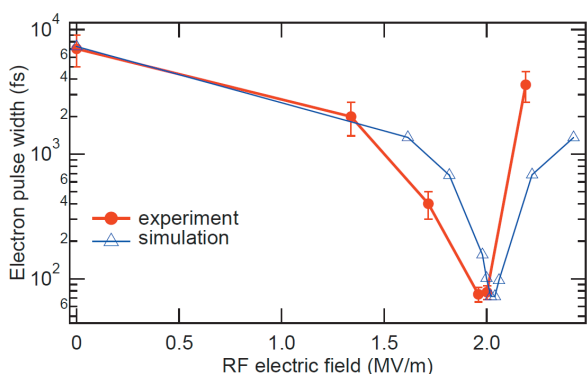


図5 実験及び粒子シミュレーションから推定された電子線のパルス幅のRF電場依存性

文献1)より引用

ス幅の最小値を与えるRF電場は1.96 MV/mであり、図5に示すように、粒子シミュレーションの結果と概ね良い一致を見せていることが分かった。

5 まとめ

筆者らは新しく開発した100 keV超高速時間分解電子線回折システムにおいて、サブ100 fsのパルス幅の電子線利用を実現した。このシステムにおいて、3 GHzの電子パルス圧縮RF空洞がその基盤として機能している。本システムを用いて、Si膜の光誘起ダイナミクスにおける電子線回折強度の変化を計測し、その測定結果によると、電子線のパルス幅が電子線とレーザーとのジッターによる実効的パルス幅増加分を含めても100 fs以下であることが分かった。Si膜の光誘起構造ダイナミクスから見積もられたパルス幅のRF電場依存性は、粒子シミュレーションの結果と一致することも分かった。ただし、光誘起構造ダイナミクスに基づく電子線パルス幅の推定は、100 fs以下の領域に関してはかなり間接的なアプローチである可能性があり、今後THzストリーキング法等の電子線のパルス幅を直接的に評価することができるシステムが必要であり、筆者らはこのTHzストリーキング法の開発に取り組んでい

る¹⁵⁾。筆者らの開発したサブ100 fsのパルス幅を持つ電子線を用いた超高速時間分解電子線回折装置は、100 fs以下で生じる様々な物質あるいは分子の過渡構造、あるいは初期的な構造ダイナミクスを明らかにするうえで極めて重要なツールであろう。また、真に光励起による構造ダイナミクスを明らかにするには、本システムに光学ポンプ・プローブ、時間分解光電子分光法あるいはパルスX線測定等を組み合わせて利用していくことが必要不可欠となっていくだろう。

謝辞

本研究はJSPS科研費JP18H05208の助成を受けたものです。また、筆者はトロント大学のR. J. Dwayne Miller教授、Lai Chung Liu博士、Yifeng Jiang博士のご協力に感謝いたします。

参考文献

- 1) K. Takubo, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **93**, 053005 (2022)
- 2) S. Koshihara, *et al.*, *Phys. Rep.*, **942**, 1-61 (2022)
- 3) P. Emma, *et al.*, *Nat. Photon.*, **4**, 641-647 (2010)
- 4) T. van Oudheusden, *et al.*, *J. App.Phys.*, **102**, 093501 (2007)
- 5) M. Gao, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 033503 (2013)
- 6) M. Hada, *et al.*, *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, **222**, 1093-1123 (2013)
- 7) M. Gao, *et al.*, *Nature*, **496**, 343-346 (2013)
- 8) T. Ishikawa, *et al.*, *Science*, **350**, 1501-1505 (2015)
- 9) M. Hada, *et al.*, *App. Mat. Today*, **24**, 101167 (2021)
- 10) K. Onda, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 067403 (2008)
- 11) M. Hase, *et al.*, *Nature*, **426**, 51-54 (2003)
- 12) G. M. H. Knippels, *et al.*, *Opt. Lett.*, **23**, 1754-1756 (1998)
- 13) K. Floettmann, A Space Charge Tracking Algorithm, <https://www.desy.de/~mpyflo/>
- 14) J. H. Billen, *et al.*, *Poisson Superfish*, LA-UR-96-1834 (1996)
- 15) W. Yajima, *et al.*, *ACS Photonics* **10**, 116-124 (2023)

(*1 筑波大学, *2 東京工業大学, *3 名古屋大学)