

「第 59 回 物性若手夏の学校(2014 年度)」

集中ゼミ「放射光時間分解 X 線回折法と光誘起構造ダイナミクスの研究」**テキスト****田中義人（兵庫県立大学 物質理学研究科）**

<概要> 近年の放射光 X 線源の発展には目を見張るものがあります。その高輝度・短パルス性のおかげで高時間分解 X 線回折法が可能になり、物質の高速構造ダイナミクスを調べることができるようになりました。この手法は放射光の特徴的な時間構造を利用するものであり、要求する時間分解能が、ナノ秒かピコ秒かによっても対応する手法が異なります。また、数年前に X 線自由電子レーザー施設が完成し、大ピークパワーのフェムト秒 X 線パルスも利用できるようになり、フェムト秒の時間分解能にまで迫ることが可能になりました。本講義では、放射光の時間構造とその発生原理から始めて、放射光時間分解 X 線回折法とは何か、どうすればできるのかその手法を具体的に説明します。フェムト秒パルスレーザーと放射光パルス X 線の同期方法やその観測方法など、技術的な部分についても最新の技術も含めて紹介します。

また、放射光時間分解 X 線回折法を用いた研究として、パルスレーザー光を半導体結晶表面に照射した際に生じる、百ピコ秒程度の応答速度をもつ過渡的格子歪みの観測例、および、DVD 光記録材料のアモルファス-結晶相変化を観測した例を紹介します。X 線自由電子レーザー SACLA を用いたフェムト秒時間分解測定についても触れたいと思います。

さらに、光誘起構造ダイナミクス研究における X 線回折法の分光との関わり等を考えながら、意義、役割、限界、展望などについて議論できたらと思います。

講義内容の項目一覧

- §1. はじめに
- §2. 放射光の発生原理とその特性
- §3. 放射光を用いた時間分解測定法
- §4. レーザーと放射光の時間同期技術
- §5. 格子ダイナミクス研究における X 線回折法
- §6. 観測例 1：半導体単結晶における過渡的格子歪み
- §7. 観測例 2：DVD 光記録材料のアモルファス-結晶相変化
- §8. X 線自由電子レーザーとフェムト秒時間分解測定
- §9. まとめと展望

§ 1. はじめに

時間分解X線回折法とは、その名が示すとおり、「時間分解測定法」と「X線回折法」の組み合わせである。時間分解測定法は、よくハチドリの映像でたとえられるように、データを細かな時刻に分解して示すことにより、対象とする現象の動きを明示するものであり、X線回折法は、X線の短い波長を利用して、回折現象を通じて原子の並びを観察するものである。したがって、時間分解X線回折法では、原子の並びの動的観察を行うことができる。

この手法により、外的刺激が与えられたときの結晶構造の変化を観測することができる。例えば、単結晶に短パルス光が照射されたときの格子ダイナミクス、例えば、光学フォノン、音響フォノンなどの原子の集団的な振動やその緩和過程を観測することができる。また、溶液中の光化学反応や、光相変化記録材料における結晶－アモルファス相変化、光誘起構造相転移などが応用も含めて注目すべき観測対象となる。

では、この手法を行うには、何が必要なのか。時間分解を行うためには、一瞬で観測できるくらいの強いプローブ光、すなわち、高強度X線が必要となる。近年、放射光施設やX線自由電子レーザー施設が建設され、高強度X線の利用が可能になった。**§ 2**では、放射光やX線自由電子レーザーの発生原理とその性質を概説し、**§ 3**で、これらの光源を利用した時間分解測定法について示す。また、これらの加速器ベースの光源と超短パルスレーザーの時間同期を含めた測定タイミング制御が必要である。**§ 4**で、照射タイミング制御技術や試料周辺技術について説明する。一方、格子ダイナミクスを調べるためのX線回折法として、これまで主に行われてきた方法について**§ 5**で解説する。

本講義では、時間分解X線回折法として実際に大型放射光施設 SPring-8 で我々が行ってきた実験例について、2件紹介する。1つは半導体単結晶における音響パルスの発生と伝搬、音響フォノンの観測(**§ 6**)であり、2つめは DVD 光相変化材料におけるアモルファス－結晶相変化の観測(**§ 7**)である。

また、**§ 8**でX線自由電子レーザー利用実験について現状に触れ、最後に**§ 9**で、この手法の展望などについてコメントする。

§ 2. 放射光の発生原理とその特性[1,2]

放射光は、電子を光速近くまで加速し、磁場により向きを変えたり蛇行運動させたりすることによって発生させることができる。図 1 に偏向電磁石、アンジュレーターで放射光が発生するイメージ図を示した。

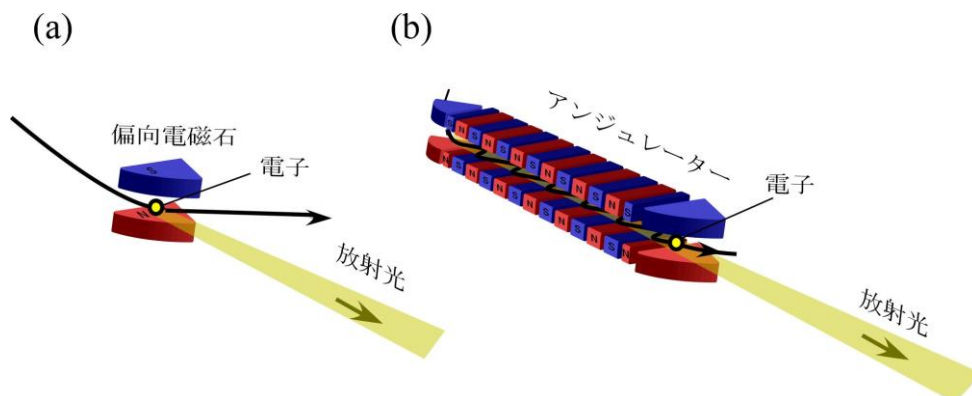


図 1 放射光の発生の様子。(a) 偏向電磁石の場合と(b) アンジュレーターの場合。

物質のエネルギー準位などに依存しないため、いわば人工的な光である。電子の加速エネルギー、磁場強度などを調整することにより、X線からテラヘルツ領域までの強い光を出すことができる。また、電子が相対論的な速度まで加速されているため、放射光の発散角は非常に小さい。時間構造は、電子がその加速機構によってかたまり(バンチ)になっているため、放射光はパルス状で発生する。蓄積リングでの放射光の発生の様子を図2に示す。

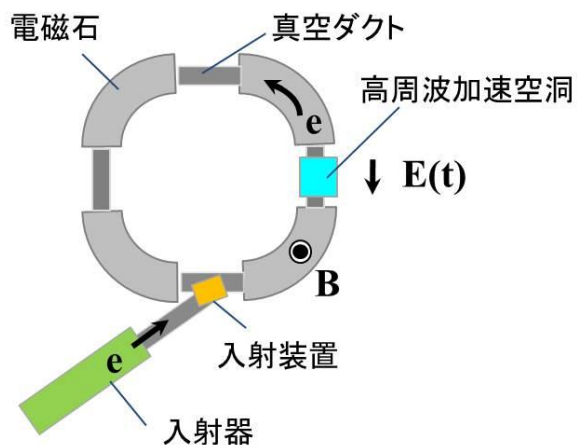


図 2 蓄積リングの構造

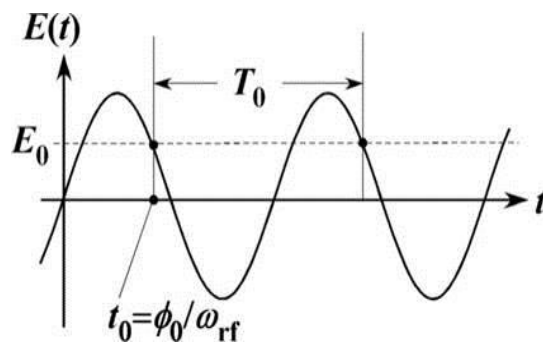


図 3 高周波加速空洞の電圧の時間変化

図2では、入射器(場合によっては、シンクロトロンとの組み合わせで)によって、電子は光速近くに加速され、蓄積リングに入射された後、磁場により蓄積リングを周回する。

では、どれくらいの速さに電子は加速されているのだろうか。電子の全エネルギー E は

$$E = \gamma E_0 \quad (1)$$

で表される。ここで、 E_0 は電子の静止エネルギー、 $\gamma = 1/\sqrt{1-\beta^2}$ 、 $\beta = v/c$ (v : 電子の速度、 c は光速)である。例えば、SPring-8 の場合、電子のエネルギーは 8GeV であるため、 $\gamma = 8 \text{ GeV}/0.511 \text{ MeV}$ より、 β はおよそ 0.999999998 である。すなわち、電子はほぼ光速で周回していることがわかる。

放射光は磁場により偏向したとき、あるいは、(図 2 には描いていないが)直線部に入れられた磁石列(アンジュレーター)部を通過したときに発生する。電子は放射光を発生するとその運動エネルギーを失い、いつかは真空ダクトの内壁にぶつかり消滅することになる。それを防ぐために、図 3 のような時間特性をもつ高周波加速空洞によって加速し、周回し続けるしくみがある。蓄積リング中では、電子は、磁場と電場により、

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E} + q(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (2)$$

に従って運動している。ここで、 q および $\mathbf{v}$ はそれぞれ荷電粒子の電荷および速度、 $\mathbf{E}, \mathbf{B}$ はそれぞれ高周波加速空洞にかかる電場および蓄積リングに設置された磁石による磁場である。図 3 から高周波加速空洞で進行方向に適度に加速されるタイミングは多くとも 1 周期の内では 2 箇所に限られているため、電子はかたまり(バンチ)で加速されることになる。ここで、電子が安定して加速されるしくみを説明する。図 4 に蓄積リング中での電子の軌道を示す。理想的な運動エネルギーより少し高いエネルギーをもった電子を考える。電子は回転半径 $\rho = \gamma mc/qB$ (m, B はそれぞれ電子の質量、磁場の大きさ)をもって運動するため、図 4 で実線で示されたようなやや大回りの軌道を描く。一方、電子はほ

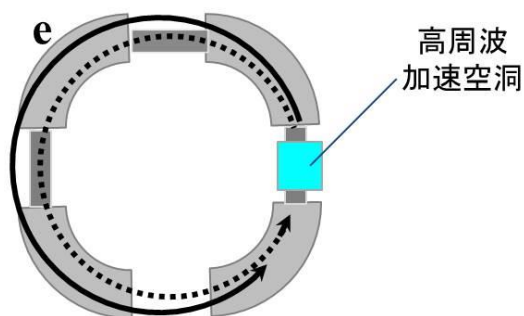


図 4 蓄積リング中での電子の軌道のイメージ

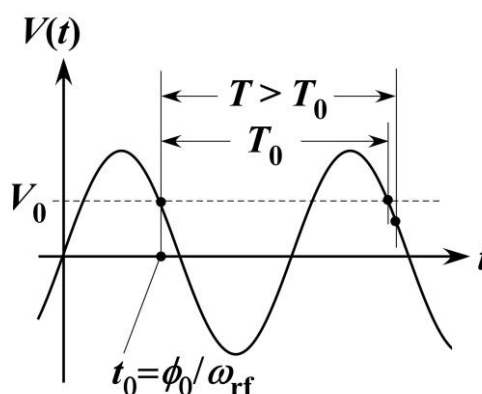


図 5 位相安定化の原理

ば光速に近い速さをもつため、周回時間が多くかかることになる。図 5 で、電子が電圧の位相 ϕ にして $\pi/2 < \phi < \pi$ の範囲にあれば、やや大回りをした電子は、周回しているうちに低い加速電圧を経験することになる。逆にエネルギーを大きく失った電子には、周回しているうちにより大きな加速電圧がかかることになる。このようなフィードバック機構により、電子は安定して蓄積リングを周りつづけることができる。

以上、示してきたように、安定に周回できる電子群(バンチ)は、一定の位相の範囲内に存在している。このバンチの長さに相当する時間は、SPring-8 の場合、ナノ秒から数十ピコ秒である。

一方、線形加速器型の放射光源でも、その加速器で得られた電子群の長さで時間が決まるが、蓄積リングのようなフィードバック機構がないので、短パルスを得たい場合は、バンチ長を圧縮する方法がとられる。図 6 に簡単にバンチコンプレッサーの概要を示す。

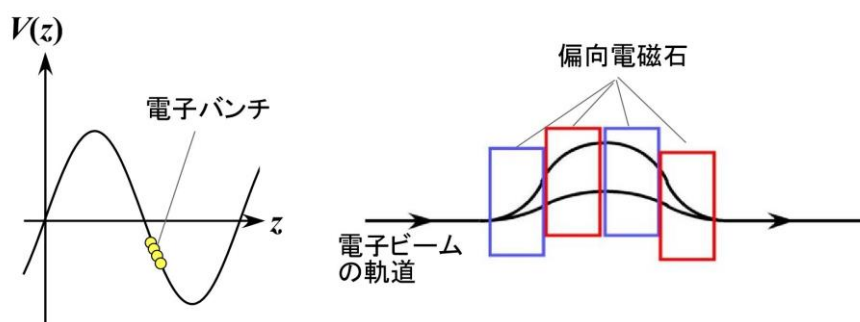


図 6 バンチ圧縮の概要

X線自由電子レーザー(X-ray Free Electron Laser, XFEL)は、線形加速器型の光源で、かつ、増幅作用をもつ。増幅のために、高密度の電子バンチを得る必要があるので、上述のような方法でバンチ圧縮を行い、尖頭出力の高いX線を発生させる。結果、より小さいビームサイズ、発散角をもつ超高輝度フェムト秒パルスX線が発生する。なお、現時点では、共振器を用いずにシングルパスで自己増幅させる方式、すなわち SASE (Self Amplified Spontaneous Emission)型の XFEL が稼働している。

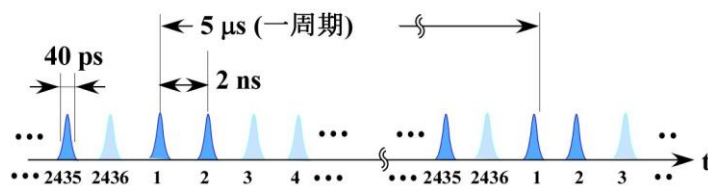
放射光とX線自由電子レーザーの光の特性について、簡単にまとめる。

第三世代放射光施設の代表格である SPring-8 の蓄積リングでのX線用アンジュレータービームラインで得られる放射光を例に特徴を示す。波長可変性、指向性、偏光制御性、パルス性に優れた安定した高輝度X線光源である。X線光

光子エネルギー(波長)は、アンジュレーターのギャップを変えることにより調整することができ、さらに結晶分光器を通すことにより、5 keV から 37 keV の範囲を、エネルギー分解能 $\Delta E/E=10^{-4}$ で切り出すことができる。また、高調波を利用することにより、数十 keV の X 線も利用可能である。また、発散角は約 10 μrad であり、光源から約 50 m のある試料位置では、ビーム径は約 0.5 mm と、高い平行度をもつ。偏光度も高く、アンジュレーターの種類により、直線偏光、円偏光を選択できる。また、光学素子により位相遅延を行い、高速に円偏光方向を切り替えることもできる。

時間特性については、MHz-GHz の高繰り返しパルス構造をもつ。図 7(a)に SPring-8 の蓄積リングで得られる時間構造を示す。パルス幅はバンチ電流にもよるが、約 50 ps (FWHM)である。また、蓄積リング中に設置された RF(高周波)空洞の加速電圧(図 7(b))の周波数 508.58 MHz が、電子バンチの間隔(放射光パルスの時間間隔)を決めている。最も電子を密に入れたフィリングで約 2 ns、シングルバンチ運転で最大の 5 μs 間隔となる。フィリングにはある程度任意性があり、図 7(c)に示すような様々なフィリングパターンで運転される。

(a) X線の時間構造



(b) RF 加速電圧



(c) フィリングパターン

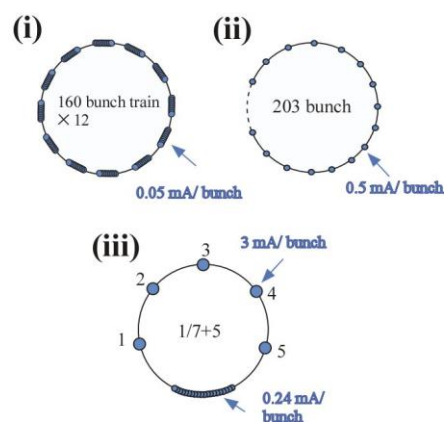


図 7 放射光の時間特性

強度は、BL19LXU という 27 m 長のアンジュレーターをもつビームラインで、単位時間あたりの X 線光子数にして 10^{14} 個/秒程度であり、約 200 mW の X 線に相当する。1 バンチ当たりの電流値が 3 mA、パルス幅が 50 ps の場合、エネルギー分解能約 10^{-4} に単色化された X 線パルスのピークパワーは約 600 W である。

一方、線形加速器をベースとした光源では、より小さい光源サイズ(発散角)、より短いパルス幅が実現可能である。SACLA では、パルス幅数十 fs 以下、パルスエネルギー数百 μJ 、繰り返し周波数 30 Hz の X 線が得られている。安定性、繰り返し周波数については蓄積リングからの放射光には劣るが、短パルス性、

パルス強度、コヒーレンスは桁違いに優れている。

§ 3. 放射光を用いた時間分解測定法[3,4]

放射光は、図 7 に示した時間構造をもつために、時間分解測定法としては、以下のような手法がある。図 8 に時間分解能と手法の関係を簡単にまとめた。ある現象を、ナノ秒程度の時間分解能で広範囲の時間プロファイルを観測したい場合には、検出器の時間分解能で、蓄積リング型放射光源を疑似 CW(連続)光源とみなして観測することができる(a)。図 8 中、高速フォトダイオードで検出した X 線光子のカウンティング信号をマルチチャンネルスケーラー(MCS)で取り込む方法での時間分解能は約 1 ns で、フォトダイオード等の検出器の信号の、立ち上がりの速さで決まっている。これより高速の領域では、放射光のパルス性を利用したポンプ・プローブ法が有効である(b)。図 8 に時間分解 X 線回折法におけるレーザーポンプ・放射光プローブの概念図を示した。その時間分解能は、刺激パルス、プローブ X 線パルスの時間幅(Δt_L , Δt_X)で決まる。積算測定が必要な場合にはそのタイミング制御の精度も考慮する必要がある。SPring-8 蓄積リングにおけるポンプ・プローブ法では、放射光のパルス幅で決

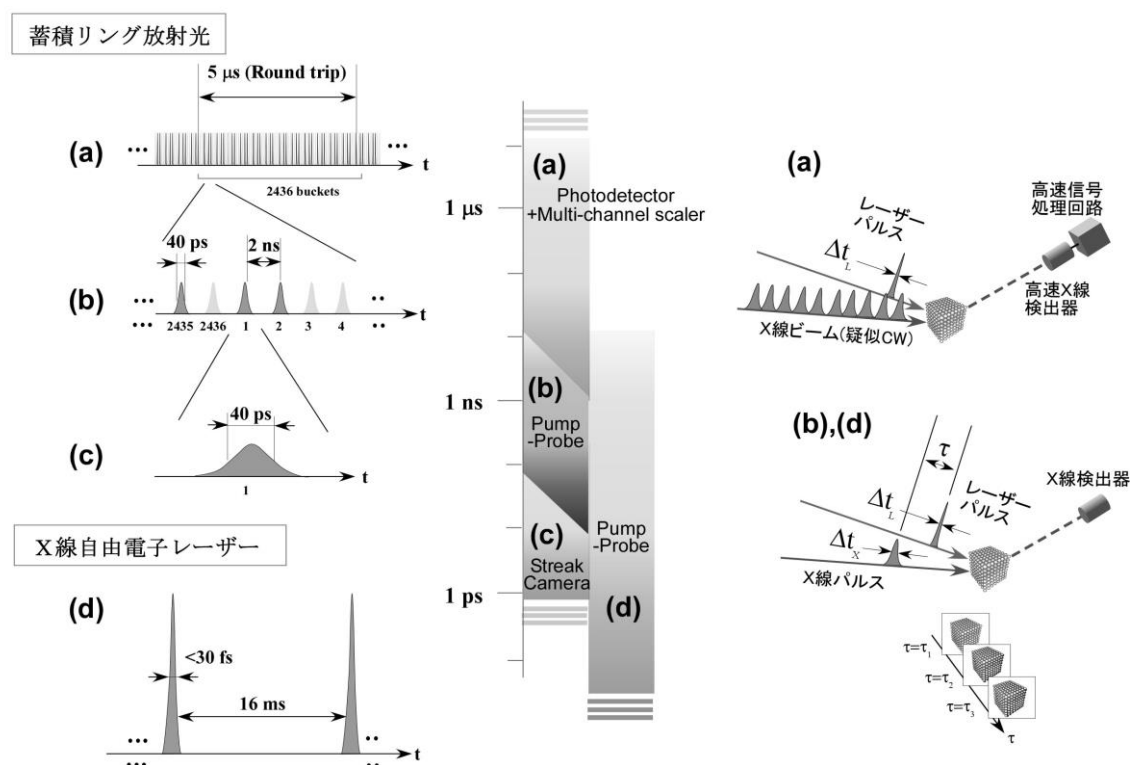


図 8 時間構造と時間分解測定法

まわっていて約 40 ps(FWHM)ということになる。さらに、蓄積リングからの放射光パルスを CW とみなせる高速時間領域(<40 ps)(c)では、X線ストリークカメラで時間変化を調べることができる。X線ストリークカメラの時間分解能は、その光子エネルギーにもよるが、数 ps から数百フェムト秒程度である。より高速領域の測定については、SACLA 等の線形加速器ベースのフェムト秒パルス光源を利用して、これにフェムト秒精度でタイミング制御(管理)された測定系でポンプ・プローブ法が適用される(d)。

§ 4. レーザーと放射光の時間同期技術[5,6]

フェムト秒レーザーと蓄積リング型放射光パルス X 線のタイミング制御する技術について概説する。ここで、タイミング制御の要素は、時間同期(位相同期)、遅延時間制御、繰り返しレート制御を意味する。

(1) 位相同期技術

図 9 に示したように、モードロックレーザーと放射光を時間同期させるときは、蓄積リング中の加速空洞を制御している RF 基準信号に、モードロックレーザーを同期させる。モードロックレーザーはその繰り返し周波数が共振器長で決まるため、フィードバック回路を通して共振器のミラーを圧電素子により調整し、その位相を外部トリガーに固定することができる。SPring-8 では、パルス幅 80 fs のモードロックチタンサファイアレーザー発振器を蓄積リングの RF 基準信号(509 MHz)の 1/6 の周波数 (84.8 MHz) に同期させている。同期精度は 5 ps 以内である。再生増幅器の繰り返し周波数(約 1 kHz)は、蓄積リングの RF 基準周波数をバケット数(蓄積リング 1 周中の安定位相の位置の数)2436

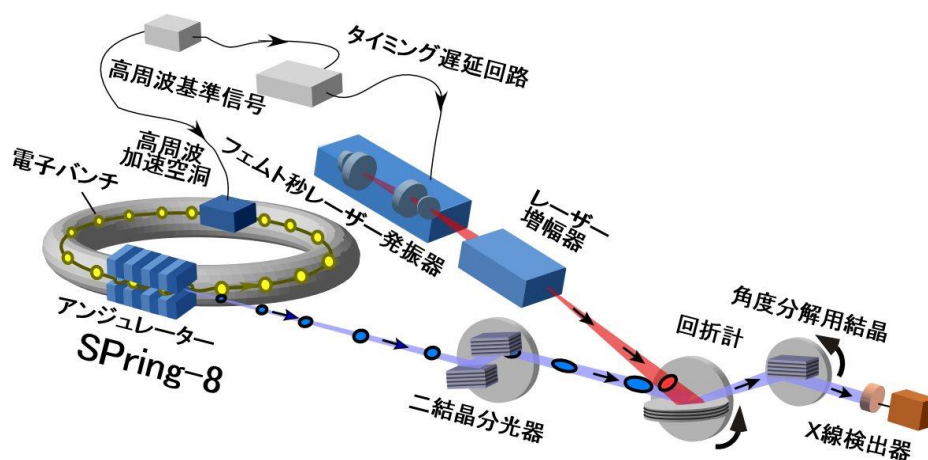


図 9 レーザー・放射光同期システムの概要

の倍数で割った値のうち、1 kHz に近い値を採用している。これにより、特定の電子バンチから発生した放射光パルスにレーザーパルスを同期させることができる。

一方、レーザーと RF 基準信号の同期精度のみならず、RF 基準信号に従って駆動している RF 加速空洞と電子バンチの間の時間特性も重要になる。蓄積リングの場合は、既出のようにフィードバックがかかっているために、RF 加速空洞と電子バンチの間の位相のドリフトが起こる。その位相が大きくずれる要因として、不均一なフィリング時の電子バンチ負荷による RF 加速電圧降下の影響、およびアンジュレーターの放射パワー変化による電子のエネルギー損失変化の影響がある。実際に SPring-8 にて、14 台のアンジュレーターのギャップを一齐に最大から最小に変化させた場合、約 100 ps の変化が観測された。ただし、SPring-8 の電子バンチの RF 加速電圧に対する位相は、電子バンチ毎には安定であり、レーザーパルスを特定のバンチからの放射光パルスだけ狙って照射することにより、電圧降下の影響を避けることができる。一方、アンジュレーターパワー変化による位相シフトについては、一般利用実験中では、20 本を越えるアンジュレーターが同時に大きく操作されることはないが、精密測定時には、これらのドリフトを補償するフィードバック制御が必要となる。

図 10 に、実際に時間同期が達成できた様子を、X線ストリークカメラを用いて評価した結果を示す。通常の加速器運転時では、1 時間以上にわたり、ドリフトは 5 ps 以下である。放射光のパルス幅、40 ps に比べて十分高精度で同期が達成されていることがわかる。

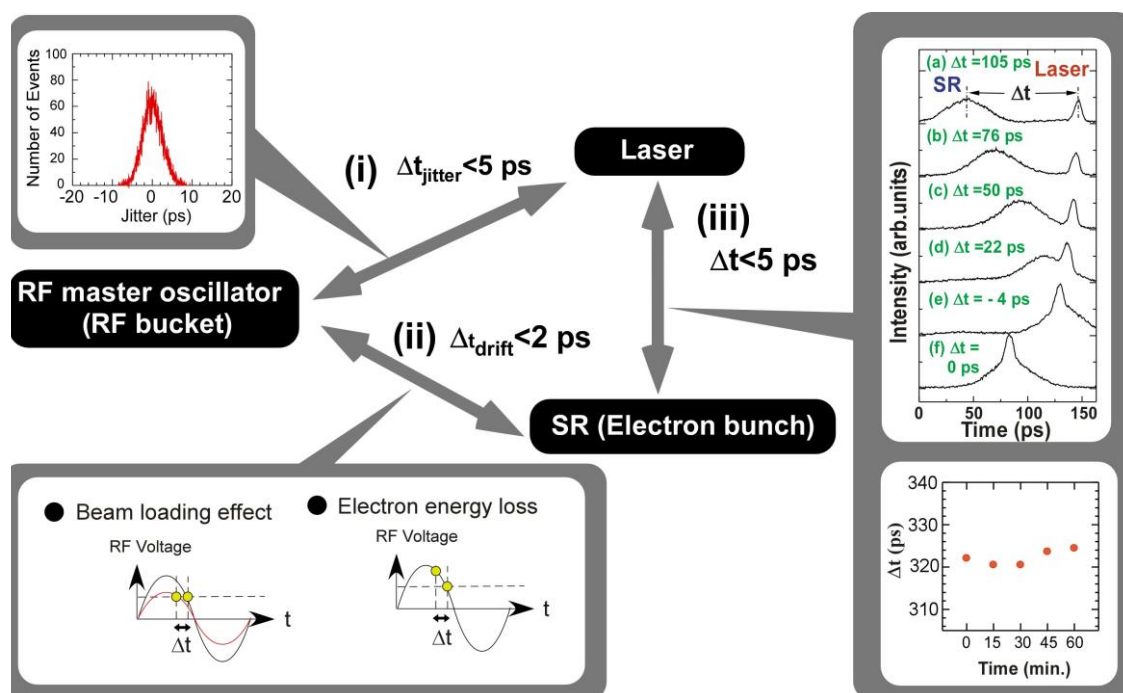


図 10 レーザー・放射光同期の精度と特性

(2) 時間遅延技術

レーザーポンプ・放射光プローブ実験を行うときには、図 8 右下に示したように、その時間間隔 τ を変化させながら測定する必要がある。一般に、時間遅延をつける場合には、光学遅延法を適用するのが一般的であるが、放射光施設では、光学遅延装置の場所から試料までの距離が長い場合が多く、大きな時間遅延をつける場合には、そのアライメント精度により、空間オーバーラップを保証できない可能性がある。そこで、レーザーに与える RF トリガー信号の位相を連続的に変化させることにより時間遅延を行う手法を採用した。入力 RF 信号に対して、どんな遅延時間でも数 ps の精度を保って設定できる高精度高周波信号遅延器の製品化にも成功している。これにより、時間精度、空間アライメント精度共に劣化させることなく、大きな時間遅延までつけることができる。

(3) 繰り返しレート制御技術

ポンプ・プローブ法を行う場合には、励起用レーザー光と放射光が同じ繰り返しレートをもつ必要がある。励起用レーザー装置は、高出力を得るために、図 9 に示したように、増幅器を用いることが多い。このとき、増幅器の能力により、繰り返しレートが kHz などに低下する。また、一般に、繰り返し時間間隔は、対象とする現象の回復時間に比べて長く設定する必要がある。放射光は、図 7 に示したように、MHz 程度の高繰り返しのパルス光源であるため、励起レーザーと同じ繰り返しレートである 1 kHz 程度に間引く必要がある。そこで用いられるのが、X線回転チョッパーである。この回転チョッパーでは、X線の物質に対する透過率が高いため、回転軸がX線ビーム軸と垂直になっているものが用いられている。また、高速フォトディテクタなど、X線パルス構造が観測できる程度以上の時間分解能をもつ検出器を用いて、パルス信号を取り込み、必要な信号のみ電気ゲートをかけて取り出す方法も利用される。このように間引く際には、図 7(c)(iii)で示したように、なるべくバンチ間隔が広くなるような蓄積リングのフィリングパターンを用いる。

§ 5. 格子ダイナミクス研究におけるX線回折法[3,4]

一般に、時間分解X線回折法で構造ダイナミクスを調べるためには、各時刻でのX線構造解析を行い、それぞれの構造を決定することが理想的であるが、格子ダイナミクスの測定では、一つのブラッグ反射点の強度分布変化を詳細に観測する方法が採られている。

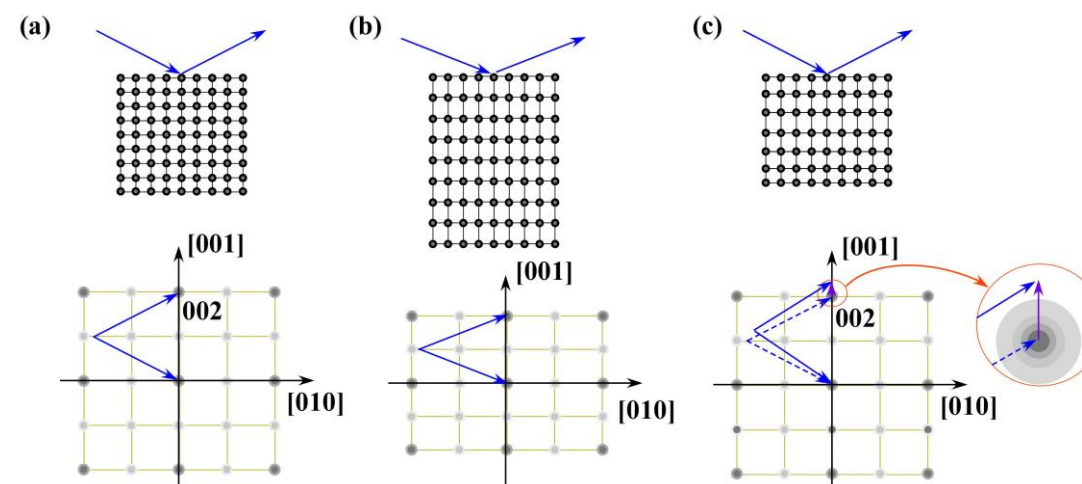


図 11 格子ダイナミクスの観測方法

単結晶格子を、実空間と逆格子空間で表現した図をそれぞれ図 11 上および下欄に示す。X線回折によって図 11 下欄に示したような回折強度分布を得るためには、逆格子空間で単色の入射X線と回折X線を表すベクトルの角度を調整して、この空間を網羅する必要がある。一般には、単色X線を用いて試料の角度や反射角の強度分布を調べる方法(単結晶X線構造解析)がとられる。また、いくつもの結晶を同時に照射したり(粉末解析法)、白色光を使ったり(白色ラウエ法)することにより、その回折強度分布を2次元検出器で測定する手法もある。結晶格子ダイナミクスを調べる際には、格子が変化している各時刻で図 11 下のような回折強度分布を得る必要があるうえ、その変化が非常に小さい場合が多い。そのため、ブラッグ反射の一点(例えば、図 11 における 002 回折点)の強度分布変化を、試料の角度を精密に調整しながら測定し、他の部分は同じ規則で一様に変形しているとみる手法が採用されている。

ここでは、格子変形、音響フォノンが回折強度変化にどのように現れるか説明する。格子変形を調べるには、逆格子マップ上の回折強度のピーク位置が、どちら方向に移動したかを測定する。最初、図 11(a)で表される結晶格子が、図 11(b)のように[001]方向に膨張した場合を考えてみる。それに対応した逆格子マップは図 11(b)下図のようになり、指数 002 のブラッグピーク位置を観測していた場合は、逆格子ベクトルが短くなる方向へ回折強度の中心位置が移動する。また、音響フォノンを測定する場合は、図 11(c)に示すように、音響フォノンと逆格子ベクトルの和の位置に時間特性が表れるため、ブラッグ回折強度の中心から少しずれた点での回折強度を時間分解測定する。光学フォノンは、ずれが隣の格子点まで達した状態に相当する。

これらの方法と対応する時間分解測定法を組み合わせることで時間分解X線回折法を実現できる。

§ 6. 観測例 1：半導体単結晶における過渡的格子歪み[3-5]

ヒ化ガリウム(GaAs)や、シリコン(Si)の半導体単結晶の表面に、バンドギャップを超える光子エネルギーをもつフェムト秒パルスレーザーを照射すると、電子歪みが誘起される。GaAs では格子膨張が起こり、Si では格子間隔が圧縮される。この歪みが、レーザー超音波として表面深さ方向に伝搬する。厚み約 1 mm の単結晶ウェハに対してその表面にレーザーパルス照射を行った場合には、その裏面で反射してきた歪み、すなわちパルスエコーが観測される。

図 12(a)は、Si(111)ウェハ表面に、パルス幅 130 fs、波長 800 nm のレーザー光を照射したときに誘起された歪みを、Si 333 の X 線回折線にとらえた様子である。この場合、測定系は放射光パルスに時間同期させずに、フォトダイオードの出力を MCS に取り込む手法を用いている。時間分解能は約 1 ns である。回折計では、回折強度の試料角度 ω 依存性だけでなく、 $\theta=2\omega$ の関係をもつ回折角方向の強度を、角度アナライザー用単結晶を用いて得ることができるようになっており、試料の逆格子ベクトル方向(表面法線方向)の格子の膨張・圧縮をとらえている。回折角 θ とそのピークシフト量 $\Delta\theta$ 、および結晶格子間隔の変化率 $\Delta d/d$ の関係は、

$$\Delta d/d = -\Delta\theta/\tan\theta \quad (3)$$

で与えられる。図 12 で、縦軸はブラッグピーク角のずれ $\Delta\theta$ で、正方向へのシフトが圧縮、負方向が膨張に対応する。シフト量の単位は arcsec で示されており、1 arcsec = 1/3600°である。格子の変位量は、1 arcsec あたり $\Delta d/d=10^{-5}$ 程度である。レーザー照射直後に結晶格子が圧縮し、このインパルスの励起により音響パルスが発生している。それと同時にキャリアの拡散を伴う緩和、再結合によ

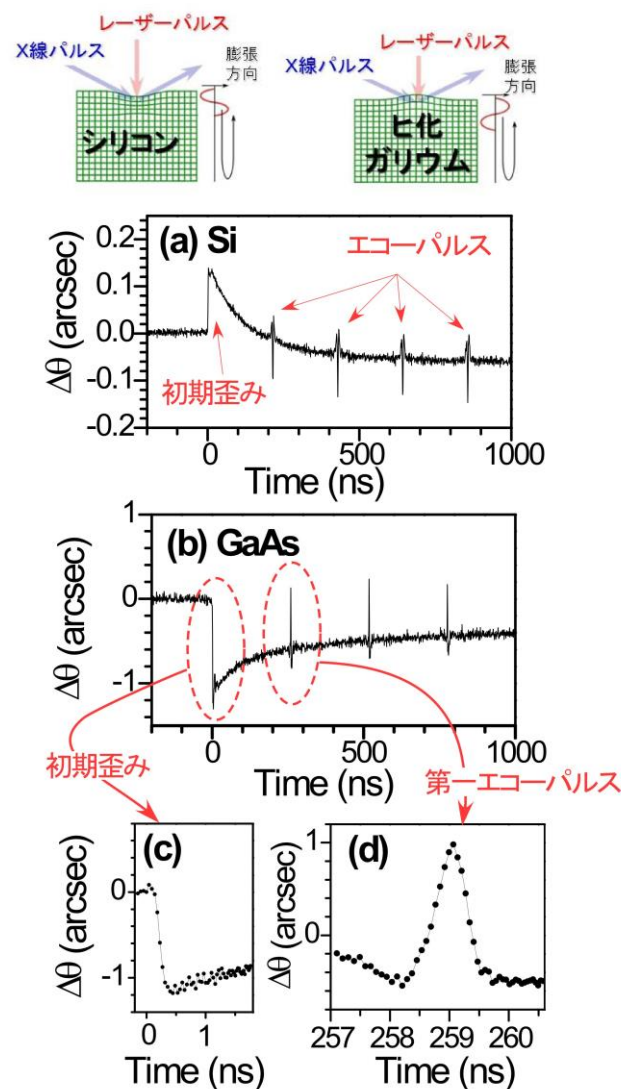


図 12 半導体単結晶における音響パルスの発生と伝搬

る格子へのエネルギー移動により約 100 ns 後から膨張に転じている様子がわかる。また、200 ns 強のパルスの時間間隔は、厚さ 1 mm のウェハの表面で誘起された超音波パルスが、裏面で跳ね返って再び表面に戻る時間に対応する。

一方、図 12(b)は、厚み 625 μm の(100)-GaAs 単結晶ウェハでの測定結果である。レーザー励起により膨張し、それに応じて発生する超音波パルスの歪の符号が Si とは反対である様子がわかる。これらの超音波パルスの時間幅は 1 ns-2 ns であり、この分解能ではパルス形状を解析することができない。そこで、ポンプ・プローブ法を適用し、初段の膨張と、一つめのエコーを時間分解能 40 ps でとらえた結果を、図 12(c), (d)に示す。図 12(d)のように、エコーパルスの形状を詳細に調べることで、パルス伝播中の波束の広がりや、回折効果による波形変形の様子が観測できる。

初期歪みを、ブラッグ点のピーク位置の移動の様子、および運動量を分解しながら回折強度の振動の様子をみることで、歪みの方向を知り、音響フォノンを観測することができる。対称反射(入射角と反射角が等しい条件)であると、等方的な歪みか、非等方的かは区別がつかないため、非対称反射を用いることによって、区別することができる。また、音響フォノンは図 11(c)に示したように、音響フォノンの波数ベクトルと逆格子ベクトル $\mathbf{G}$ の和の位置に、その時間特性が表れる。進行方向が $\mathbf{G}$ に平行な音響フォノンの周波数 Ω とブラッグ角 θ からのずれ $\Delta\theta$ の関係は、

$$\Omega = v |\mathbf{G}| \Delta\theta / \tan\theta \quad (4)$$

で与えられる。ここで v は結晶中での音速である。 $\Delta\theta$ が大きいとき高い周波数の音響フォノンが観測されるという関係になっている。ゼミでは、その観測例を紹介する。

§ 7. 観測例 2 : DVD 光記録材料のアモルファスー結晶相変化[7]

相変化光ディスク(DVD)で使われている記録材料の、アモルファス(非晶質)ー結晶相間の高速相変化を、時間分解 X 線回折で観測した例を示す。

相変化光ディスクでは、Ge-Sb-Te 系や Ag-In-Sb-Te 系材料で構成されるメモリ薄膜層に限られた時間だけレーザー光を照射することでアモルファス化、あるいは結晶化させ、それらの状態間での反射率差を利用して情報の記録、消去が行われている。記録、消去の制御は、照射するレーザー強度により行われる。ここでは、(a) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST225) と (b) $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ (AIST) という代表的な材料の結晶化過程の観測例を示す。

図 13 上段は、各遅延時間で得られた回折パターンのスナップショットである。時間とともに、ブラッグ反射の強度が大きくなっていき、GST225、AISTともに、アモルファスから結晶層に変化していることを意味している。このブラッグプロファイルの詳細に調べると、GST225では半値幅があまり変化しないのに対してAISTでは半値幅の減少が見られるなど、この2種類の材料で結晶化の過程が異なることもわかる。

図 13 下段は、光学反射率に加えて図 8(a)に相当する方法で測定した特定の回折線強度の時間変化である。X線回折強度と光学反射率の変化が良く一致しており、レーザー照射による光学反射率変化が、アモルファス→結晶相変化に対応していることがわかる。

一方で、他の材料では、光学反射率と結晶化が必ずしも一致しない例があり、議論が行われている。この件についてはゼミの中で議論する。

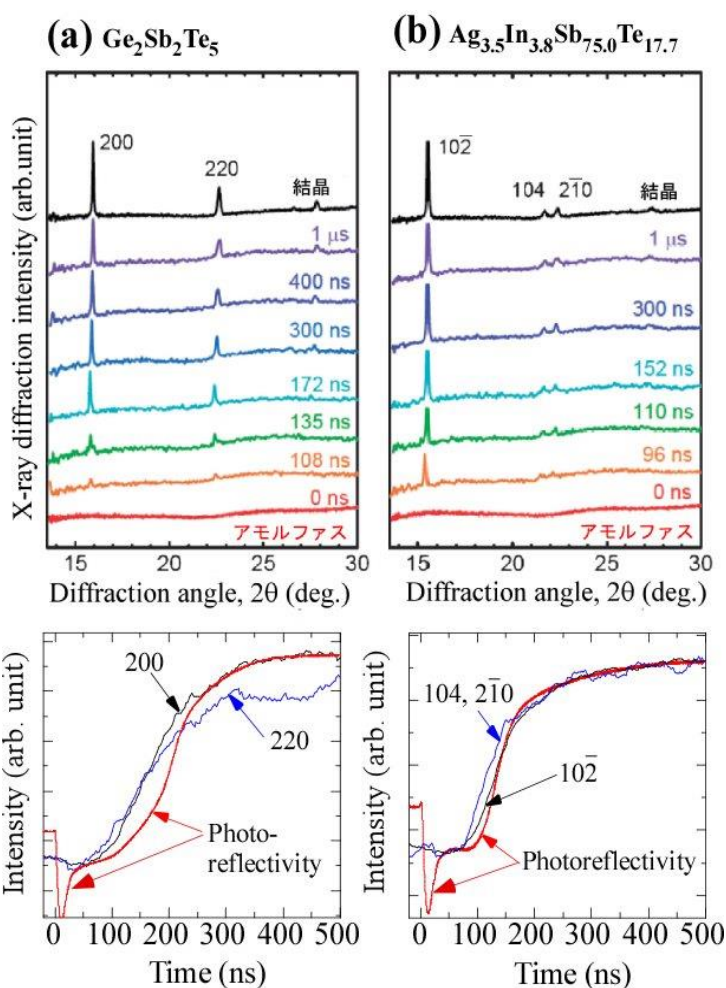


図 13 光記録材料におけるX線回折強度の時間変化

§ 8. X線自由電子レーザーとフェムト秒時間分解測定[8,9]

X線自由電子レーザーは、§ 2でも触れたように、10 fs以下のパルス幅をもつと言われ、しかも大強度のコヒーレントX線である。従って、フェムト秒制度の時間分解測定法(ポンプ・プローブ法)を実行するためには、励起用のフェムト秒光学レーザーを、それ相応の時間制度で同期するか、時間管理する必要がある。米国のLCLSと日本のSACLAでは、post-processing法が試されている。これは、ショットごとに光学レーザーとX線自由電子レーザーの到達時刻をフ

フェムト秒精度で測定して、一連の測定の後に、到達時刻順に並べ替えることにより、ショットごとのタイミングジッターを補正するという方法である。

また、X線自由電子レーザーのパルスエネルギーは、放射光に比べて何桁も高いため、試料が破壊されていないか気にかける必要がある。タイミング管理と同様、単ショットごとの計測が重要となる。その意味で、試料を回転させながらいくつもデータを集積する、通常の単結晶に対するX線回折法をそのまま適用するのは好ましくなく、最終的にはシングルショットである程度の構造情報を得ることが必要である。その一つとして、ナノサイズの単結晶を対象としたり、非対称反射を使ったりする方法が試されている。シングルショットでデータがとれるとなると、逆に不可逆過程、たとえば、破壊過程の瞬間も捕らえられることができ、過渡的にしか発現しない超強励起における極限状態の構造研究も展開できる。極限状態の構造変化についての実験結果も報告されつつある。

§ 9. まとめと展望

本ゼミでは、時間分解X線回折法に限定して解説した。X線回折法は結晶格子の変形の様子を見る手段としてたいへん有力であることは言うまでもない。通常のX線回折法では、X線のしみ込みの深さにある格子の平均構造の情報である。このしみ込みの深さは、結晶性にもよるが、§ 6. の例だと約 $1\text{ }\mu\text{m}$ である。ただし、フェムト秒で深さ $1\text{ }\mu\text{m}$ の部分が一様に変化するとは考えにくいので、フェムト秒の時間分解能で構造ダイナミクスを追究する場合、観測領域での不均一な格子の変化をとらえる手段が必要と考えられる。そのため、コヒーレントなX線を使った回折法を導入し、その波面の歪みによる干渉パターンを調べることにより、単結晶の一様でない(不均一な)格子変形の観測が試みられている。コヒーレント回折法では、コヒーレントなX線を試料に照射し、二次元検出器までの距離を十分にとることが必要とされる。この条件をブラッグ反射に適用して、ブラッグコヒーレント回折法を実現する。コヒーレント回折法が、電子密度の空間分布を観測できることに対し、ブラッグコヒーレント回折法は、結晶状態の空間分布を見ることのできる手法といってよい。

X線自由電子レーザーの利用実験はまだ始まったばかりである。上記以外にも、時間分解X線回折法への適用に際して、いろいろな難題が待ち受けている。若手研究者の柔軟な発想をもって、これらを一つずつ克服し、構造変化を伴う反応現象の前駆過程が解明されることを期待したい。

参考文献

- [1] 分光測定入門シリーズ X線・放射光の分光、丑田公規、河合潤、桑原裕司、田中義人、長岡伸一、藤澤哲郎、講談社サイエンティフィク、ISBN978-4-06-157102-0 C3343 (2009).
- [2] 加速器科学、パリティ物理学コース、亀井亨、木原元央著 丸善(1993).
- [3] 放射光時間分解X線回折法を用いたコヒーレントな結晶格子ダイナミクス
の研究、田中義人、Journal of the Vacuum Society of Japan, Vol.53, No. 5,
pp.327-335 (2010).
- [4] 時間分解X線回折法によるレーザー超音波発生過程の研究、田中義人、松原
英一郎、西野吉則、非破壊検査 Vol. 63, No.4 , pp. 170-177 (2014).
- [5] SPring-8 におけるX線放射光・短パルスレーザーの同期と時間分解測定、
田中義人、原徹、北村英男、石川哲也、レーザー研究（レーザー学会）30
巻 9号 pp.525-530 (2002).
- [6] 放射光ユーザーのための検出器ガイド — 原理と使い方、岸本俊二、田中
義人編、講談社、ISBN 978-4-06-153276-2 (2011).
- [7] DVD 相変化材料の時分割構造解析、木村滋、田中義人、結晶学会誌（結晶学
会）第 50 巻 pp.354-358 (2008).
- [8] X線領域における超高速時間分解測定法の開発、田中義人、林雄二郎、石川
哲也、レーザー研究（レーザー学会）34 巻 8 号 pp. 560-565 (2006).
- [9] X線自由電子レーザーの開発状況と利用の展望、田中義人、応用物理 第 79
巻 6 号 pp.502-507 (2010).