

ピコ秒時間分解 X 線回折

弘中陽一郎（東京工業大学応用セラミックス研究所）

中村一隆（東京工業大学応用セラミックス研究所）

近藤建一（東京工業大学応用セラミックス研究所）

はじめに

物質は電場、磁場、圧力、温度などの外部刺激に対して様々な応答を示す。特に、我々は圧力場における物質の構造緩和過程に注目してきた。物質は弾性域を越える圧力領域において相転移などの構造緩和を起こす。そのメカニズムは物質により様々である。例えば CdS のような物質はおよそ 3GPa を境に、ウルツ鋼構造から岩塩構造へと相転移を起こすことが知られている。しかし、最初と最後の状態がわかっているだけで、どのような経路を経て構造が緩和していくのかわからない。近年、こうした圧力パルス印加に伴う物質の構造相転移を時間分解で測定する試みが数多く行われている。CdS では時間分解型の光吸収測定などによって間接的にそのキネティクスが調べられている^[1]。そもそも CdS のウルツ鋼構造から岩塩構造への相転移はマルテンスティックな高速相転移として知られている。しかも相転移の過程でメタステーブルな相が出現するなどの予想がなされており、キネティクスを明らかにするためには高時間分解型の格子レベルにおける直接観測が期待されている。相転移速度は核成長の速度に依存すると考えられ、その領域は高压下での音速で広がって行く。実際にこの相転移過程を測定するためには実にピコ秒オーダーの時間分解能が要求されるのである。

衝撃圧縮下での X 線回折による測定は結晶構造を直接観測しうる手法として古くから精力的に試みられてきたが、特に時間分解能においては X 線のパルス幅が短い必要があり、物質内部を伝播する圧力パルスとの完全な同期が要求されるなど、技術的問題が大きく、一般的な手法とはなり難かった。近年のレーザー技術の発展により極めて短いパルス幅の硬 X 線パルスとこの X 線パルスに完全に同期したレーザー誘起圧力波の発生が可能となり、我々は圧力相転移下におけるダイナミクスを解明するためにレーザー誘起 X 線源を用いている(図 1)。

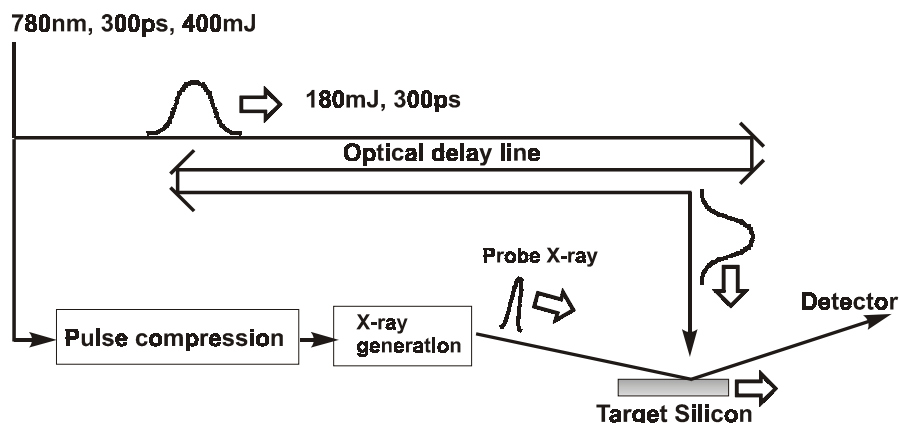


図 1 . ポンプ・プローブ X 線回折システム

X線・圧力パルスの発生^{[2]-[4]}

パルス X 線と圧力パルスは共にレーザーによって誘起されるため、そのタイミングは光学ディレイを用いて制御することができる。このため、プローブである X 線と圧力波が完全に同期した測定が行える。パルス X 線の発生には波長 800nm、パルス幅 50fs、最大エネルギー 200mJ のレーザーパルスを用い、およそ $10^{17}\text{W}/\text{cm}^2$ 程度で金属表面に集光し、特性 X 線パルスを発生させる。硬 X 線発生の場合、プラズマの再結合を利用した X 線放射と異なり、レーザー焦点からの理想的な点光源として X 線を利用できる。X 線のパルス幅は極短いサブピコ秒の成分に数ピコ秒程度の長い成分がピーク強度にして 15% 程度乗じた形になっているものと考えている。これは *Laser driven electron X-ray* と呼ばれる発生機構が生じているため、フェムト秒レーザーの時間波形や入射光強度に依存して発生する X 線のパルス幅を伸ばす要因の一つと考えている。圧力発生用のレーザーは圧力波の制御を行うためにパルス幅が 300ps と比較的長いパルス幅にしてある。特に、平面性の高い衝撃波を発生させるためにはレーザーの空間プロファイルがフラットトップであることが要求され、現在圧力波の制御のために圧力誘起レーザー光の最適化を行っている最中である。

半導体の光吸収^[5]

圧力相転移下のダイナミクスを測定するためには現在開発中の様々な要因を最適化しなければならないが、レーザー光を Si(111)単結晶表面に直接照射して、半導体の光吸収に伴う回折強度曲線の変化を取得した結果を図 2 に示す。Si は半導体の中では軽元素で、極めて硬い物質であり、X 線の回折積分強度は低く、音速が極めて速い物質である。したがって、時間分解型 X 線回折を行う上では比較的測定条件が厳しいため、システムの性能評価を行う上では好ましい。このシステムでは不可逆反応を測定できるように、ターゲットは常に新しい面を出すように移動する。このことが測定精度の低下を引き起こすが、圧力誘起相転移を測定する場合にはこの機能が不可欠となる。

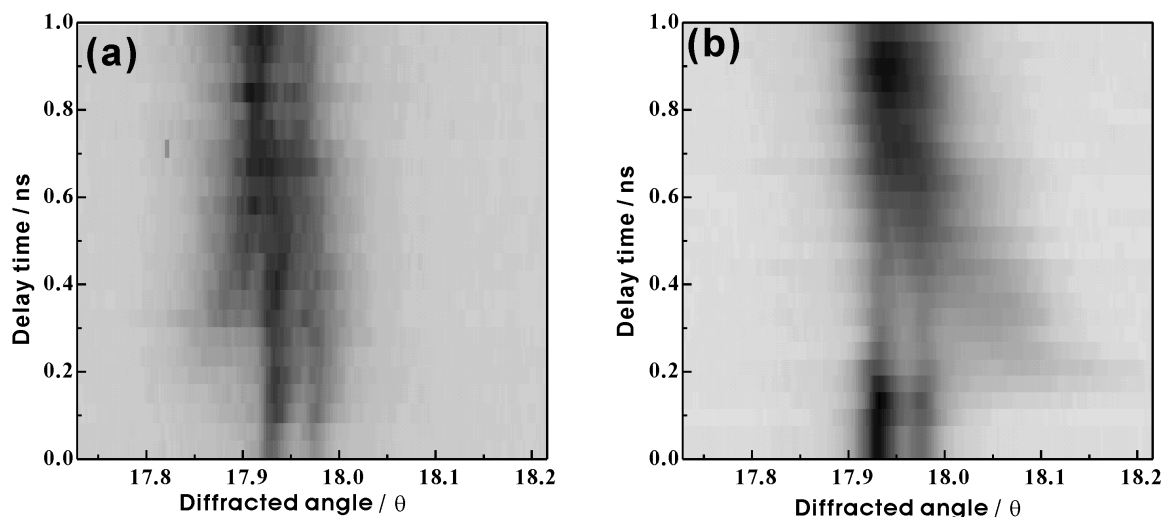


図 2 . 時間分解 X 線回折像

- (a) 照射強度 $3.3\text{GW}/\text{cm}^2$ で、シングルショットを 600 回積算。
- (b) 照射強度 $4.7\text{GW}/\text{cm}^2$ で、300 ショット照射した後の Si 表面で同様の測定

図2には300psのレーザーを直接Si表面に3~4GW/cm²で照射した際の回折強度曲線の時間変化を示している。縦軸はレーザーがSi表面に到達してからの時間を表し、横軸は回折角度である。この実験ではX線の波長としてFeK α 1 (1.93604Å)およびFeK α 2 (1.93998Å)を用いている。図2の(a)は1shotごとにSi表面を移動させて600回積算したもので、(b)はSi表面を300shotレーザーを重ねて照射した状態で同様の測定を行った結果である。レーザー照射強度は(a)が3.3GW/cm²で(b)が4.7GW/cm²であるが、いずれもSiの誘電破壊強度を上回っており、この二つの結果の違いは照射強度の違いによるものというよりも、むしろ現象が不可逆過程であることによる違いであると考えられ、(b)の場合はレーザーを重ねて照射した部分の吸収長(通常Siの場合800nmの光はおおよそ12μm程度進入する)が極めて短くなり、表面の非常に薄い相でレーザーのエネルギーが吸収されたためにアブレーションが生じ、その反作用により最大2.6GPaの圧力波が内部に進行している様子が測定されていると考えられる。ひずみ ϵ による回折角のシフト $\Delta\theta$ はBragg角を θ_B として $\Delta\theta = \epsilon \tan\theta_B$ であらわされ、この測定では格子間距離のミリオングストロームの変化が測定できたことになる。

圧力相転移下のダイナミクス測定用X線光学系

結晶の圧力相転移を測定する場合、現象が不可逆であることを前提として装置を設計しなければならない。また、図2で示した回折強度曲線は結晶上の広い範囲(0.5mm程度)から回折されてきたものであり、格子間距離の変化が大きいと、さらに広い領域の一様性を要求される。したがって、高速に回折強度曲線を取得するにはX線がサンプル表面で集光される光学系が好ましい。このため、現在は図3に示すX線光学系となっている。点光源から放射されたX線は多層膜X線ミラーによって厚さ1mmの扇型に整形され、Johansson結晶によりサンプル上に集光される。サンプル上での集光幅はおおよそ30μm程度であり、比較的小さな単結晶での積算測定も可能となった。

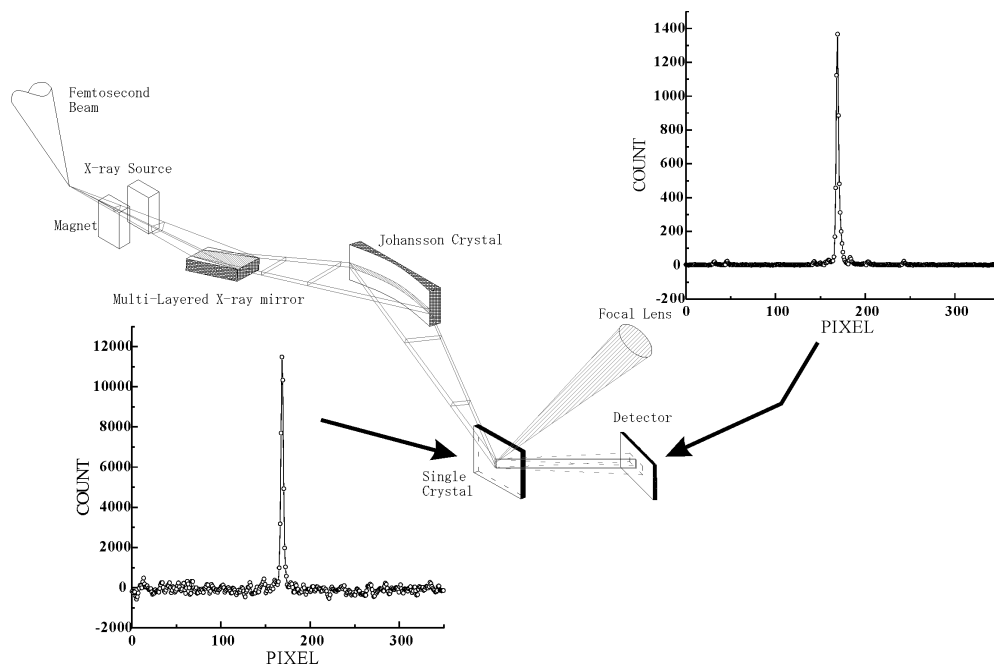


図3 圧力相転移下のダイナミクス測定用X線光学系

まとめ

我々は時間分解型 X 線回折測定を行うために TW レーザーシステムを用いてパルス X 線の発生を行ってきた。レーザー誘起 X 線源は比較的簡単に短パルス X 線を発生することができるが、点光源からの発散光であるため X 線強度は必ずしも十分であるとはいえない。また、不可逆過程の時間分解測定はそれ自体技術的な困難を要する。こうした観点から今後も更なる改良が必要である。

参考文献

- [1] M. D. Kundson and M. Y. Gupta, J. Appl. Phys. **91** (2002) 9561-9571
- [2] M. Yoshida, Y. Fujimoto, Y. Hironaka, K. G. Nakamura, and K. Kondo, M. Ohtani and H. Tsunemi, Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 2393-2395
- [3] Y. Hironaka, K. G. Nakamura, and K. Kondo, Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 4110-4111
- [4] Y. Hironaka, Y. Fujimoto, K. G. Nakamura, K. Kondo and M. Yoshida, Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 1645-1647
- [5] Y. Hironaka, A. Yazaki, F. Saito, K. G. Nakamura, K. Kondo, H. Takenaka and M. Yoshida, Appl. Phys. Lett. **77**, (2000) 1967-1969