



XFEL 光源の特性評価のための高速 ZnO シンチレーター開発

清水俊彦 大阪大学レーザーエネルギー学研究中心 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-6
猿倉信彦 大阪大学レーザーエネルギー学研究中心 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-6

要旨 X線自由電子レーザーを用いたポンププローブ実験のためには、高精度での2つの光のタイミング調整が重要となる。そのための高速シンチレーターとしての鉄ドーパ ZnO の研究を EUV-FEL を用いて行った。

近年、短波長光源を用いたポンププローブ実験が注目されるようになってきた。極端紫外 (EUV) 光や X 線は極めて微細な領域での原子や電子のダイナミクスを高い時間分解能で観測することを可能とする¹⁻⁶⁾。特に X 線自由電子レーザー (XFEL) はこの領域で最も期待を集めている光源の一つであり、高強度のフェムト秒さらにはアト秒 X 線パルスを発生させることが可能になるとされている。XFEL を使用したタンパク質の構造解析や分子1つのダイナミクス観測などが現在計画されている⁷⁾。こういった新光源に携わる研究者の間で、超高速 X 線パルスの特性評価やそれを用いたポンププローブ実験などのための高効率で高速なシンチレーターの需要が高まっている。典型的なこの領域のシンチレーターとしては Ce : YAG 結晶が挙げられる。しかし、その発光の時定数は50ピコ秒以上と、フェムト秒の XFEL の研究に使用するには長い。より高速な発光の立ち上がりと減衰を持ったシンチレーターを開発することができれば、ポンプ光とプローブ光のタイミング合わせ等も効率的にできるようになり、限られたマシンタイムの節約にもなるであろう。

この要求を満たす EUV シンチレーターの候補として、酸化亜鉛 (ZnO) を選択した。ZnO はその光学特性を改良することによって新たな発光ダイオードやナノ構造材料となることが期待されてきた物質である⁸⁻¹⁶⁾。シンチレーターとしては EUV リソグラフィ用の利用も考えられている。水熱合成法という新しい画期的な結晶作製法が開発されたことも重要な要素である¹⁷⁾。水熱合成法は ZnO 等の酸化物結晶をはじめとした様々な結晶生成に応用できる手法であり、高品質で大型の結晶作製が可能である。実際、我々は水熱合成法により作製された ZnO の紫外光領域シンチレーターとしての特性を調査し、特に日本原子力研究開発機構関西光科学研究所における銀プラズマよりの波長 13 nm の EUV レーザーを用いて 1 ns の発光寿命を観測している¹⁸⁻²⁰⁾。しかし、XFEL のようなパルス幅のより

短い光源に使用するにはこれでもまだ不十分である。今回我々は、これを改善するために鉄イオンを生成段階でドーピングすることにより発光の短寿命化に成功した。そして、XFEL を使用したポンププローブの実験のための準備として、EUV-FEL⁶⁾とそれと同期したフェムト秒レーザーのビーム間の相互ジッタをこの ZnO シンチレーターを使用し計測した。本稿ではそれについて報告する。

試料の作成について

今回使用した酸化亜鉛結晶は水熱合成法により作製された。生成過程で鉄イオンを導入することにより、鉄イオンによって生まれる発光チャンネルが ZnO のメイン発光を抑制し、結果寿命が短くなることが期待される。鉄イオンを導入する方法としては、生成時にプラチナ壁を除去することにより不純物として導入することで行った。試料は 300~400°C・80~100 Mpa で成長され、(0001)面でカットした。これによって作製された結晶の鉄イオンの不純物濃度を測定したところ 0.61 ppm であった。これは以前の研究で計測した ZnO 結晶の値よりも二桁ほど多い。この ZnO 結晶の測定で EUV-FEL のビームタイムに先立ってラボベースでの事前実験として、フェムト秒 Ti : Sapphire レーザーの 3 次高調波 (波長 290 nm) を使用して発光寿命測定を行った。その結果、80 ps と極めて短い寿命を持っていることがわかった。従来の ZnO の寿命 1 ns と比較すると 1 桁以上短縮化されていることになる。

実験

1. ZnO 結晶の EUV シンチレーターとしての特性評価

この ZnO 結晶が FEL 光源のシンチレーターとして使用できるかを確かめるために、EUV-FEL を使用し発光特

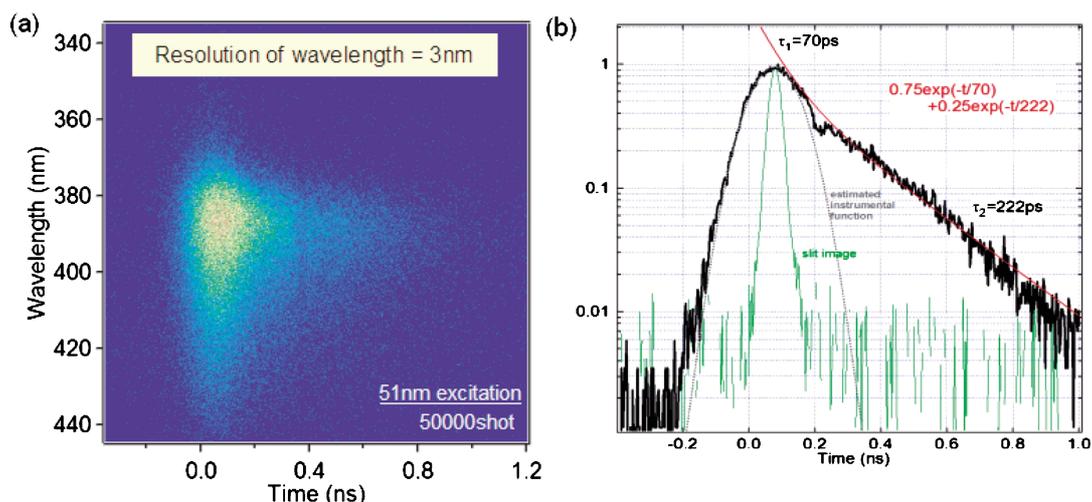


Fig. 1 Temporal profile of Fe-doped ZnO (decay time measurement)
 (a) Streak camera image of the fluorescence from ZnO. This is a 50 000-shot integrated signal excited by 51 nm.
 (b) Temporal profiles of the ZnO fluorescence excited by 51 nm. The observed profiles can be fitted by double exponential decays. Slit image and the estimated instrumental function by a convolution of the slit image and a normal distribution function are also plotted.

性を測定した。波長は51 nm, 56 nm, 61 nm のそれぞれに設定した。パルス幅は100 fs 程度, エネルギーは10 μ J, 繰り返しは20 Hz であった。また, ビームは斜入射凹面鏡により集光されている²¹⁾。ダメージを避けるために焦点より5 cm 離れた位置にサンプルを設置し, そこでのスポットサイズはおよそ500 μ m であった。発光は石英レンズにより分光器 (回折格子600本/mm) のスリットに集められ波長分解された。そして分光器に接続したストリークカメラ (HAMAMATSU C1587) で寿命が測定された。

Fig. 1(a)に51 nm 励起による ZnO 結晶よりの発光のストリーク像を示す。積算数は50000ショット分である。発光の中心波長は他の実験結果と同様に380 nm であった²²⁾。56 nm 励起, 61 nm 励起でも同様の測定を行い, 励起波長による違いが無いことが分かった。**Fig. 1(b)**に時間プロファイルを示す。発光の減衰は二重指数関数により良くフィッティングされ, 2つの発光成分をもつことが分かった。ZnO よりの発光が2成分を持つことは紫外励起の研究を含め既に何件か報告があり, これも同様のものと推測される。それらによると, 高速成分は自由励起子に由来し低速成分は束縛キャリアによるとされている²³⁾。今回測定された発光寿命は高速成分で70 ps, 低速成分で220 ps であり事前計測とほぼ同じであった。よって EUV シンチレーターとしては極めて高速な寿命を持っていることが示された。この測定で分かるように寿命が速く, 波長依存性もない ZnO 結晶は EUV シンチレーターとしてとても期待できる。そこで次にこれを用いて実際に時間測定実験のデモンストレーションを行った²⁴⁾。

2. EUV-FEL と同期フェムト秒レーザーの相互ジッタ測定

上述の測定は発光寿命が測定できたものの, 発光の立ち上がりに関しては装置の電氣的なジッタで広がっており, 分解能を示すスリットイメージと比べても充分な計測であったとは言えない。これを解決するには, シングルショットでの測定が必要である。励起光による変化が無いことは既に確かめられたため, 分光器を通さないことで信号強度を上げることを試みた。また, ストリークカメラも時間分解能を向上させるためにフェムト秒領域まで測定できるもの (HAMAMATSU, FESCA200) に変更した。また, 将来実施されるであろうポンププローブ実験を想定して, EUV-FEL と同期したフェムト秒 Ti : Sapphire レーザー (波長800 nm, パルス幅30 fs, 繰り返し1 kHz) を同時に入射した。レーザーの同期は COHERENT 社の Synchrolock-AP に行っている。**Fig. 2(a)**に測定された結果を示す。信号強度が増加したためシングルショットでもストリーク像が測定できるようになった。ただし, S/N 的にここから立ち上がり時間を出すのはやや難しい状態であった。原理的には別の時間の基準となる光を同時に測定し, それを時間原点とした後に改めて積算することで電氣的ジッタを補正できる。よって, このシングルショット像を何回か取り, 時間分解能 (スリット幅程度で1~2 ps) よりも十分に短い Ti : Sapphire レーザーの像を時間原点として足し合わせれば良い。そのようにして200ショット分を積算したものが **Fig. 2(b)**である。この時間プロファイルをとったものが **Fig. 2(c)**である。これによると, 立ち上がり時間は3.1 ps であった。この時間は発光の立ち上がり時間だけではなく, 同期レーザーと試験加速器の相互ジ

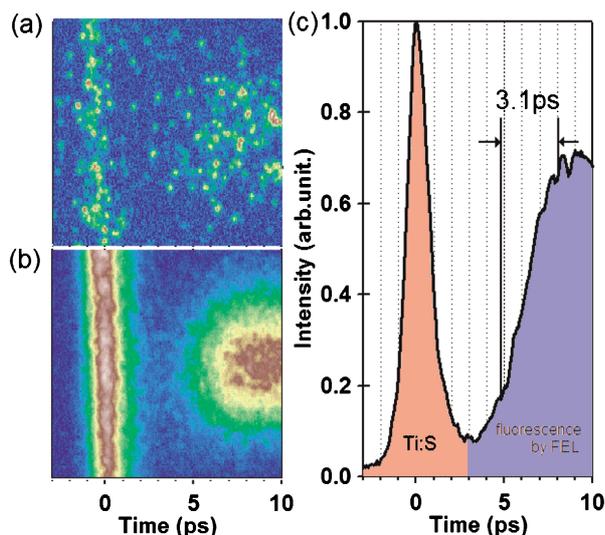


Fig. 2 Temporal profile of Fe-doped ZnO (relative jitter measurement)
 (a) Single shot image captured by a streak camera. (b) 200 single shot images summed up to improve the signal-to-noise-ratio. (c), temporal profile of (b) showing the fluorescence rise and decay times.

ッタも含む。ここでいう相互ジッタとは二つのレーザーの同期タイミングのずれを示す。つまりこの測定は相互ジッタの上限の計測にもなっており、それが3.1 ps ということである。ポンププローブ実験を行う上で二つのビームを精密に同期させることは重要であり、その同期の状況を詳しくモニターすることが必要となる。我々の作製したシンチレーターはまさにそういった目的に使用可能であることが、この結果より示された²⁵⁾。

まとめ

以上のように、鉄イオンをドーピングした ZnO は EUV 領域のシンチレーターとして優れた性質をもっていることが示された。今回測定したサンプルは発光の立ち上がり時間は3.1 ps、寿命は70 ps と極めて高速の応答時間を持ち、

これは励起波長に大きく影響されない。さらなる改良として、現在はドーピングするイオンの種類や濃度を変えることでより高速の応答を持つシンチレーターの探求を行っている。ただし、一般に寿命が短くなると発光量が減少する。強度が必要な実験向けのものや高速応答性が重要な研究向けのものなど目的に合わせたシンチレーターが供給できるような環境を作り出すことが最終的な目標である。

本研究は、サンプル作成において株式会社福田結晶技術研究所の協力を受けた。また、本研究は XFEL 計画合同推進本部利用グループとの共同研究として行われた。FEL 光源の利用に関しては、SCSS 試験加速器運営グループの支援を受けた。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- 1) Y. Shimada, et al.: Appl. Phys. Lett. **86**, 051501 (2005).
- 2) S. Fujioka, et al.: Phys. Rev. Lett. **95**, 235004 (2005).
- 3) T. Kawachi, et al.: Phys. Rev. A **66**, 033815 (2002).
- 4) A. Klisnick, et al.: Phys. Rev. A **65**, 033810 (2002).
- 5) M. Tanaka, et al.: Opt. Lett. **28**, 1680 (2003).
- 6) T. Shintake, et al.: Nature Photonics **2**, 555 (2008).
- 7) J. Kirz: Nature Physics **2**, 799 (2006).
- 8) W. Cao and W. Du: J. Lumin. **124**, 260 (2007).
- 9) R. Hauschild, et al.: Phys. Status Solidi C **3**, 976 (2006).
- 10) G. Qian, et al.: Opt. Mater. **30**, 91 (2007).
- 11) X. H. Zhang, et al.: Appl. Phys. Lett. **90**, 013107 (2007).
- 12) F. Y. Jen, et al.: Appl. Phys. Lett. **87**, 252117 (2005).
- 13) P. Y. Yu and M. Cardona: "Electrical transport," in Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials.
- 14) H. Ohta, et al.: Appl. Phys. Lett. **77**, 475 (2000).
- 15) P. Xu, et al.: J. Lumin. **16**, 641 (2007).
- 16) M. Ichimiya, et al.: J. Phys.: Condens. Matter **18**, 1967 (2006).
- 17) E. Ohshima, et al.: J. Cryst. Growth **260**, 166 (2004).
- 18) M. Tanaka, et al.: Appl. Phys. Lett. **91**, 231117 (2007).
- 19) Y. Furukawa, et al.: J. Opt. Soc. A. B. **25**, 118 (2008).
- 20) T. Nakazato, et al.: Journal of Crystal Growth **311**, 875 (2009).
- 21) H. Mimura, et al.: Rev. Sci. Instrum. **79**, 083104 (2008).
- 22) Y. Chen, et al.: Mater. Sci. Eng., B **75** (2000) 190.
- 23) J. Wilkinson, et al.: Radiat. Meas. **38**, 501 (2004).
- 24) T. Shimizu, et al.: Rev. Sci. Instrum. **81**, 033102 (2010).
- 25) T. Shimizu, et al.: in Ultrafast Phenomena 2010.

● 著者紹介 ●



清水俊彦

大阪大学レーザーエネルギー学研究センター

パワーフォトンクス研究部門助教

E-mail: shimizu-t@ile.osaka-u.ac.jp

専門：レーザー物理・化学，レーザー装置，レーザー計測

【略歴】

2000年東京大学工学部物理工学科卒業，2002年修士課程修了，2005年工学博士。2005年-2008年理化学研究所協力研究員及び基礎科学特別研究員，2008年より現職。



猿倉信彦

大阪大学レーザーエネルギー学研究センター

パワーフォトンクス研究部門教授

E-mail: sarukura-n@ile.osaka-u.ac.jp

専門：レーザー物理・化学，レーザー装置，レーザー計測

【略歴】

1987年東京大学工学部物理工学科卒業，1989年修士課程修了，1998年工学博士。1989年-1992年 NTT 基礎研究所，1992年-1996年理化学研究所フォトダイナミクスセンター，1996年-2005年分子科学研究所助教授，2006年より現職。

Development of a fast ZnO scintillator for XFEL

Toshihiko SHIMIZU

Institute of Laser Engineering, Osaka University,
2-6 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

Nobuhiko SARUKURA

Institute of Laser Engineering, Osaka University,
2-6 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

Abstract The development of scintillators with fast fluorescence rise and decay times is required for the accurate synchronization adjustment of XFEL femtosecond pulses with short pulses from other light sources for pump and probe experiments. An intentionally iron-doped, hydrothermal-method-grown, ZnO scintillator was demonstrated to exhibit a response time faster by over one order of magnitude for EUV-FEL than conventional non-doped ZnO crystals.