



解説

フェムト秒レーザープラズマ X 線を用いた 時間分解吸収分光 (EXAFS) 計測

中野秀俊, 小栗克弥, 岡野泰彬, 西川 正

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所

(原稿受付: 2006年6月26日)

フェムト秒レーザープラズマ X 線パルスを探プローブとして利用することにより, レーザー励起シリコン薄膜における軟 X 線吸収微細構造 (XAFS) の時間発展をサブ 10 ps の時間分解能で計測した. 100 fs レーザーパルスを強度 $10^9 - 10^{10}$ W/cm² で照射したとき, $L_{II,III}$ 吸収端付近で高速の吸収変化ならびに回復が観測された. 照射レーザー強度が損傷閾値を超える 10^{12} W/cm² のオーダーとなった場合には, EXAFS 測定の結果, レーザー照射によって高速に液相へと相転移し, 原子間間隔が拡大するとともに構造の規則性が失われ, 電子構造が金属的へと変化している様子が明瞭に観測された. これらの計測結果により, 時間分解 EXAFS 計測法は, 物質の原子配置変化の追跡に有効な方法であることがわかる. さらに, 軟 X 線結像光学システムとの融合による時間空間分解軟 X 線吸収分光システムを試作し, これを用いて, 強度 10^{14} W/cm² の 100 fs レーザーパルスが生成する Al プラズマからのアブレーション粒子の時間空間発展を計測した.

Keywords:

x-ray spectroscopy, EXAFS, laser-produced plasma, x-ray source

1. はじめに

高強度フェムト秒レーザー光を固体ターゲット等に照射したときにターゲット表面近傍に生成される高密度プラズマは, 数十 eV から 10 keV 以上までの広いエネルギー領域をカバーするテーブルトップサイズの高輝度超短パルス X 線源として期待されている [1, 2]. フェムト秒レーザー生成プラズマからの X 線パルスはパルス幅が狭いのみならず, レーザーパルスと自動的に高精度同期している. この性質は, レーザー励起によらない他の高輝度 X 線源 (シンクロトロン放射光, X 線自由電子レーザーなど) が備えていない著しい利点であり, フェムト秒レーザーとの組み合わせによる高時間分解能のポンププローブ分光を容易に実現可能にすると期待される. この観点から, フェムト秒レーザー生成プラズマ X 線を用いた時間分解 X 線回折 [3-5], 時間分解吸収分光 [6-9] などが精力的に研究され始めている. 特に, X 線回折は結晶における原子配置, 分子構造を直接与えるため, これまでに多くの時間分解 X 線回折実験の結果が報告されている. これに対して, X 線吸収スペクトルからは, 特定元素周辺の局所配置, 電子準位, 化学結合状態などの詳細情報を抽出することができる. 特に, EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) は, X 線回折が適用できない非晶質における原子配置を決定する手法として物性研究で広く用いられている. したがって, X 線短パルスをプローブとすれば, 超短パルスレーザー光電場によって誘起される構造相転移などの動的

過程における原子分子の応答を直接計測することが可能になると期待される. 通常的时间分解レーザー分光によって直接測定される情報は価電子のダイナミクスであり, 物質の構造に関わる情報を直接には得られないのに対し, X 線分光によれば, 原子の特性を反映する内殻電子に関連した情報, 物質構造情報を得ることが可能である. そのため, 短パルス X 線を利用すると, 特定原子に着目した時間分解分光が実現でき, 原子配置, 電子エネルギー構造などの高速変化を直接測定することが可能となるであろう. こうした観点から, 短パルス X 線による時間分解 X 線吸収分光が関心を集めつつある. また, X 線で励起される内殻電子のダイナミクスを計測するような新たな分光への展開も期待される.

本稿においては, まず金属ターゲット表面に生成される高密度プラズマからの X 線パルス発光特性を簡単に紹介する. その後, フェムト秒レーザー光とレーザープラズマ軟 X 線パルスとの組み合わせによる時間分解分光の実現例として, 光強励起シリコンにおける L 吸収端シフトの時間分解計測結果 [9], ならびに EXAFS 法 [10] によるフェムト秒レーザーパルスによるシリコンの熔融状態における原子間距離ならびに電子状態の時間分解計測結果を紹介し, さらに, 軟 X 線顕微鏡と組み合わせた空間分解 XAFS 計測への拡張に関する取り組み [11] に言及する.

Time-Resolved EXAFS Measurements Using Femtosecond Laser Plasma X-Rays
NAKANO Hidetoshi, OGURI Katsuya, OKANO Yasuaki and NISHIKAWA Tadashi
corresponding author's e-mail: hnakano@will.brl.ntt.co.jp

2. 金属ターゲット表面に生成される高密度プラズマからのX線パルス発光

波長 790 nm, パルス幅 100 fs, 尖頭強度 1.5×10^{15} W/cm² のレーザーパルスにて生成された金プラズマからの軟X線発光の時間発展を図1に示す. 照射パルスの消光比は 10^{-6} 以上であった. 原子番号が大きい ($Z=79$) 材料をプラズマ生成用ターゲットとして使用しているため, ほぼ連続的な発光スペクトルが得られている. ここで示している条件下では, 波長 8 nm における発光量はおよそ 10^8 ph/(Å sr) 程度と見積もられた. また, 軟X線発光の持続時間も波長による顕著な違いが見られず, 半値全幅で 4.5 ps のパルスが得られている. ターゲット材料によって発光スペクトル分布は異なり (材料により, 遷移準位エネルギーならびに振動子強度が異なるため), 一般に, ここで示している波長領域においては, 原子番号の大きな材料を使用すれば発光スペクトルが連続的になり, 発光量も増加する傾向にある [12-15].

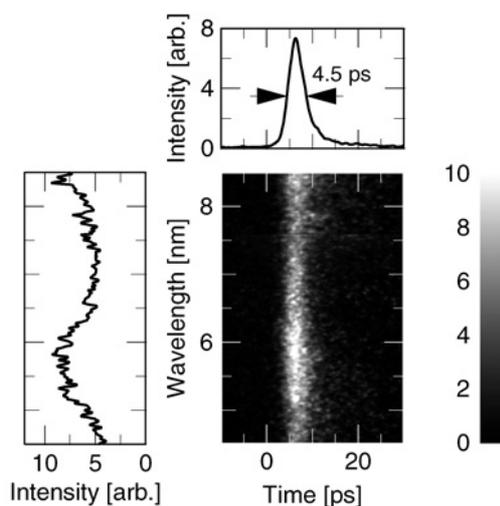


図1 100 fs チタンサファイアレーザーパルス ($I = 1.5 \times 10^{16}$ W/cm²) にて生成された金プラズマからの軟X線発光の時間発展.

3. ポンププローブ法による時間分解軟X線吸収分光

ここでは, 広帯域軟X線短パルスを探光としてフェムト秒レーザーパルスによって励起されたシリコンの状態を時間分解で計測した結果を紹介する. なお, 他研究機関による時間分解分光実験の例は, 文献[16]等を参照されたい. 実験系の配置図の一例を図2に示す. CPA ベースチタンサファイアレーザーシステムの出力光 (パルス幅 100 fs, 中心波長 790 nm, パルスエネルギー 50 mJ) をビームスプリッターで2分岐し, 反射光をレーザープラズマ軟X線発生に, 透過光を試料の励起に用いる配置となっている. 軟X線発生用レーザーパルスは, 真空槽に導かれ, $f=120$ mm の MgF₂ レンズによって尖頭強度 $1.5 \sim 3 \times 10^{16}$ W/cm² に集光され, Ta ターゲット (厚さ 25 μm のテープ) 表面上に垂直に入射される. ターゲットは, 各レーザー照射ごとに新しい面が出るように駆動機構によって移動される. ターゲットから放射された軟X線は, 回転楕円体面ミラー (反射面には Ni が蒸着されている) により, 試料上に集光 (スポット径 ~150 μm) される. 試料は, 必要に応じ, 各レーザー照射毎に新しい面を供給できるよう駆動機構上に設置されている. 一方, 試料励起用レーザーパルスは, 可変遅延線を経由した後, $f=650$ mm の MgF₂ レンズによって試料上に集光される. 試料を透過した軟X線は, Ni を表面に蒸着したトロイダルミラーにより, 斜入射スペクトログラフの入射スリット上に集光される. 軟X線の検出には, 2次元位置分解型 MCP を使用し, その蛍光面画像を冷却 CCD カメラで取得する.

3.1 光励起シリコンの L 吸収端近傍分光

有効開口 100 μm, 厚さ 100 nm の Si 薄膜を用い, 波長 790 nm, パルス幅 100 fs のレーザーパルスで励起された Si の L_{II,III} 吸収端近傍 (~100 eV) での軟X線吸収変化の時間発展をレーザープラズマ軟X線によって測定した [9, 15]. ここでは, 励起光強度が試料の損傷閾値よりも十分に低いという条件で実験を行い, 可逆過程を観測している. 強度

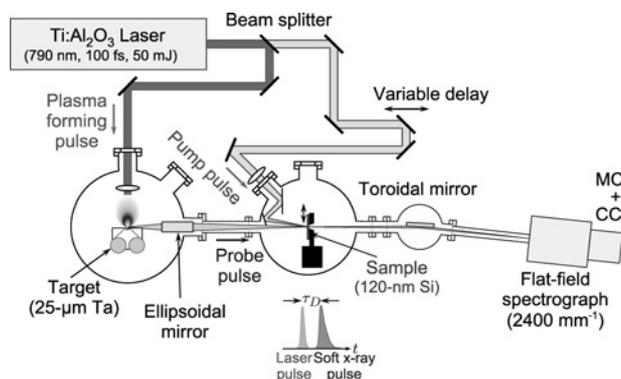


図2 時間分解軟X線吸収分光の実験系.

3×10^{16} W/cm² の 100 fs レーザー光が生成したプラズマからの軟X線パルス ($h\nu \sim 100$ eV) 幅は約 10 ps であった.

強度 3×10^{10} W/cm² (\ll 破壊閾値) のレーザー光を照射したとき, L_{II,III} 吸収端近傍で 10% 以上の吸収変化を観測した (図3). 図中, 実線は励起光を照射した場合, 破線は励起光を照射しない場合の軟X線吸収スペクトルである. 吸収変化を明瞭にするために差分透過スペクトル (一点鎖線) を求めると, 光励起による吸収変化は 99.5 eV 近傍における鋭い谷として観測され, 明瞭な構造は 99.5 eV 近傍以外では観測されなかった. また, レーザー光照射による差分透過スペクトルの構造は, -10 ps $< \tau_D < 20$ ps の場合にのみ現れた. この谷の深さをプローブ遅延時間 τ_D の関数としてプロットしたものが図4である. $\tau_D < 0$ の領域で吸収変化の遅延時間依存性がプローブパルス波形を反映していることから, 吸収変化はプローブパルス幅以下の時間ではほぼ瞬時に生じていることがわかる. また, $\tau_D > 0$ における吸収変化の遅延時間依存性は指数関数的であり, これから, 回復時定数として 16 ps を得た. 励起強度の減少に伴い軟X線吸収の変化量が小さくなるとともに回復時定数は長くなり, 励起光強度 10^9 W/cm² 以下では軟X線吸収の明瞭な変

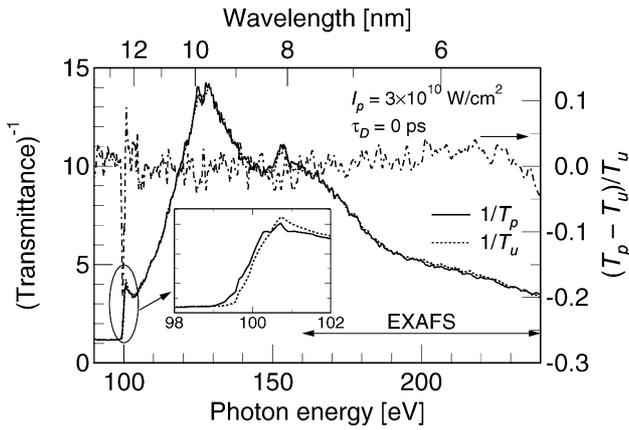


図3 フェムト秒レーザー照射によるSi薄膜試料のL吸収端近傍スペクトルの変化。

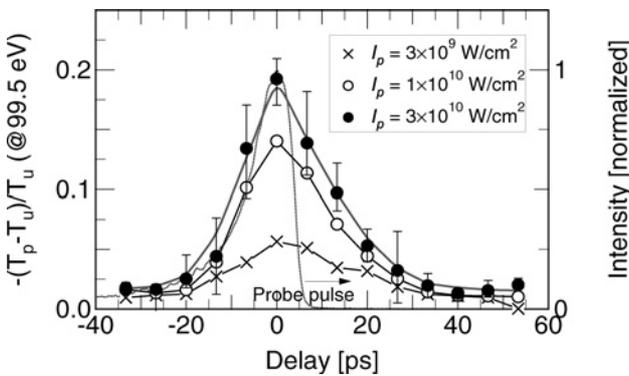


図4 99.5 eVにおける差分透過率のプロブ遅延時間(τ_D)依存性。

化は観測されなかった。尖頭強度 $3 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ のレーザー光照射によって $L_{II,III}$ 吸収端が僅かに下方シフトすることが観測され、その吸収端シフト量、吸収変化の回復時間は、 10^{20} cm^{-3} の励起密度を仮定したときに推定されるバンドギャップエネルギーの変化量、電子正孔の再結合時間に近い値であった。以上のことから、観測された吸収変化は、レーザー光によりSiの価電子が強励起された結果、bandgap renormalization、すなわち、電子正孔間の強い相互作用によるバンドギャップの縮小を生じ[17, 18]、内殻電子の伝導帯への遷移エネルギーが変化したためと考えられる。なお、次節に述べるように、光子エネルギー160 eV以上の領域における吸収スペクトルの中には、EXAFSに起因する振動構造が見られる。この振動成分を解析したところ、本実験で使用した強度では、抽出されたEXAFS信号の中にレーザー照射による有意な変化は見られず、近接原子間隔は $\sim 2.32 \text{ \AA}$ と推定された。このことから、ここで観測された軟X線吸収特性の変化は、構造変化によるものではなく、純粋に過渡的な電子エネルギー構造の変化に起因するものであると考えられる。この結果は、レーザー光による価電子励起が内殻電子の励起準位に変化を及ぼすことを示し、内殻と価電子帯とを結合した新たな非線形光学現象、あるいはレーザー光による軟X線強度の高速変調の可能性を示唆している。

3.2 時間分解EXAFSによるレーザー融解過程の観測

広域X線吸収微細構造(EXAFS)に着目し、半導体におけるレーザー溶融過程の時間分解計測を通して時間分解EXAFS法の実証を行った。EXAFS法は、X線回折法と相補的な計測法であり、非晶質相や液相を含む幅広い物質の局所構造計測法として知られている。各元素は特有のイオン化エネルギーを持っているため、それよりも高い光子エネルギーのX線を吸収すると内殻電子が励起され光電子として放出される。そのため、このイオン化エネルギー近傍でX線吸収が急激に増大(吸収端)し、スペクトルは高エネルギー側に緩やかな裾を引くような構造になる。吸収端の高エネルギー側のスペクトル構造をさらに詳細に調べると、吸収端近傍に大きな変化をもった微細構造(XANES: X-ray Absorption Near-Edge Structure)が現れ、さらに高エネルギー側には振幅が小さいながらも振動構造が緩やかな減衰特性に重畳するように観測される。こうした微細なスペクトル構造のことをXAFS(X-ray Absorption Fine Structure: X線吸収微細構造)と総称する。後者の緩やかな振動構造が、EXAFSと呼ばれるものである。EXAFSの振動構造の起源は、次のようにして説明される。原子がイオン化エネルギー以上の光子エネルギーのX線を吸収すると、内殻電子が光電子として放出される。このとき、原子が孤立していれば、光電子の波動関数は、吸収原子を中心とした球面波となる。ところが、近接して原子が存在する場合には、近接する原子によって散乱されて戻ってくる可能性がある。すなわち、このような場合には、吸収原子から発散する光電子の波動関数と近接する原子からの散乱波との間に干渉が生じ、その結果が振動構造として吸収スペクトルの中に現れる。したがって、この吸収スペクトルに現れる振動構造を解析することによって、吸収原子を中心とした局所的な原子配置(原子間距離、配位数)を決定することができるのである。以上のように、EXAFSは近接した原子間の局所配置を反映して現れるものであるため、X線回折パターンが現れにくい非晶質、液体、分子、微粒子の構造解析にも有効であるとされ、解析手法もほぼ確立されており、高輝度X線光源の開発に伴って広く用いられるようになってきている。ただし、EXAFSから決定される構造情報は、一次元的(原子間距離のみ)であり、局所配置に対してのみ有効であるなどの欠点もある。EXAFSスペクトルからの構造決定手法などの詳細は、専門の解説書[19, 20]などを参照していただきたい。

一方、半導体産業への応用を目的として、レーザー溶融現象が研究されてきたが、その物理的機構の解明については、古くから超短パルスレーザー光の反射や表面SHGを用いた時間分解計測によって行われた[21]。近年、レーザー溶融過程の時間分解X線回折計測が行われ[22]、結晶秩序が急速に失われる過程が計測されている。この時間分解X線回折法に対して、溶融状態の局所構造の情報を計測できる方法が時間分解XAFS法である[23]。ここでは、これら先駆的な研究では計測が困難であったSiのL吸収端EXAFSに着目し、ピコ秒の時間分解能を有する時間分解計測を試み、これまでの計測法では計測困難であったレー

ザー溶融状態における原子間距離などの時間分解計測を実現した結果を示す。

図 5 a)に、アモルファス Si 試料 (ステンレスメッシュ上に蒸着された縦 20 mm, 横 30 mm, 厚み 120 nm の薄膜) の吸光度スペクトル $\mu_d(E) = \ln(I_0(E)/I(E))$ を示す(ここで、試料を透過しない場合のスペクトルを $I_0(E)$, 試料を透過した場合のスペクトルを $I(E)$ とする)。

本スペクトルは 1,200 ショットの積算結果である。このスペクトルは Si の L 吸収端微細構造を示しており, 99 eV に $L_{II,III}$ 吸収端, 125 eV 付近に吸収ピーク, 150 eV に L_I 吸収端が明瞭に見られ, それぞれ $2p$ ならびに $2s$ 準位から伝導帯への遷移に対応している。また, 150 eV 以上のエネルギー領域に見られる緩い長周期振動構造は, L 吸収端における EXAFS に対応している。この吸光度スペクトルから求めた EXAFS スペクトルを図 5 b)に示す。図 5 b)に見られるように 1 周期半程度の明瞭な EXAFS スペクトルの振動構造が抽出され, その周期はおよそ 1.39 \AA^{-1} であった。この EXAFS スペクトルをフーリエ変換した結果, Si の第一近接原子間距離を見積もると, $2.32 \pm 0.06 \text{ \AA}$ が得られた。この値は, 同様の測定を数回繰り返して得た測定値の平均値であり, この平均値から最も離れた値を誤差として見積もった。アモルファス Si の第一近接原子間距離は, 2.35 \AA と求められており, 得られた結果とよく一致している。

図 6 は, 尖頭強度 $5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ のレーザーパルスを照射した場合の各遅延時間における吸光度ならびに EXAFS スペクトルである。太実線がレーザーパルス照射した場

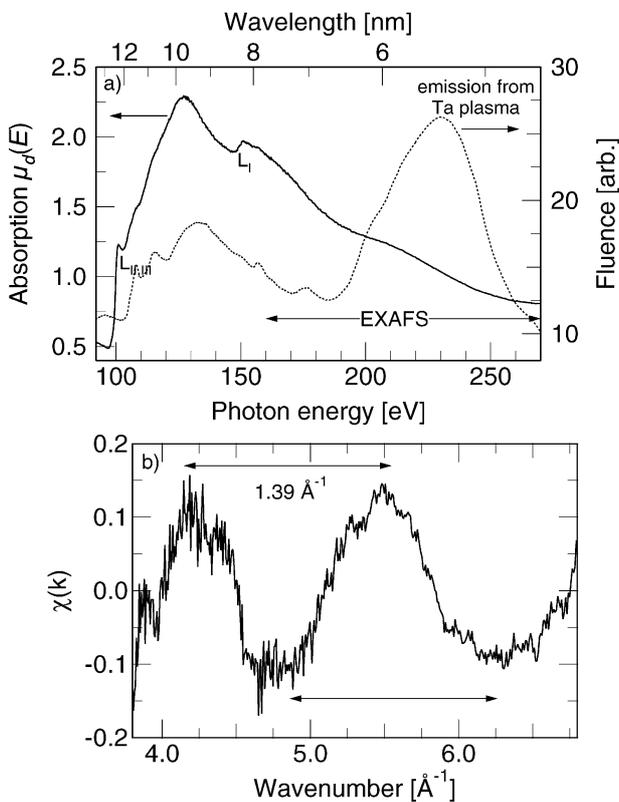


図 5 実験に使用した試料の軟 X 線吸光度スペクトル a), ならびにこれから抽出された EXAFS 信号 b)。

合, 細破線が無照射時における Si 吸光度スペクトルを示している。軟 X 線パルスがレーザーパルスよりも十分早くに Si 試料を通過する場合は, 両者に顕著な違いは見られない (図 6 b)。遅延時間 ~ 0 になると EXAFS スペクトルの振幅が若干減少していることがわかる (図 6 c)。これは, レーザー照射による温度上昇の結果, 熱振動の効果による原子間距離の分布の広がりが大きくなったためと考えられ, 原子配列秩序の減少を反映している。また, EXAFS 振幅の減少と同時に, 振動のピークが低波数側にシフトしている様子が明瞭に捉えられており, レーザー照射により EXAFS 振動の周期が短くなっていることがわかった。このスペクトルをフーリエ変換し, 第一近接原子間距離を求めると, 2.43 \AA が得られ, 原子間距離がレーザー無照射時の場合に比べて長くなっていることがわかる。これは, レーザー照射により Si 原子間距離は揺らぎながらその平均距離が拡大していくことを示唆している。また, 図 6 a)の吸光度スペクトルを見ると, 当初 100 eV 付近に顕著に見られた $L_{II,III}$ 吸収端近傍の鋭い吸収ピークがレーザー照射によってほとんど消滅している。これは, レーザー照射に伴い試料の半導体としての電子構造が金属的なも

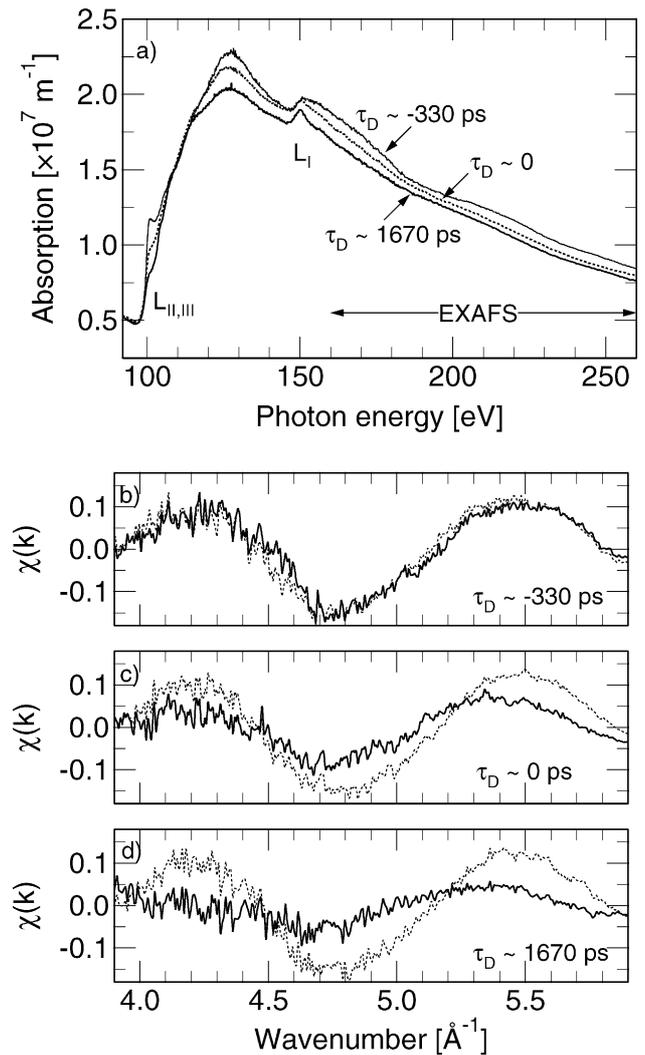


図 6 強度 $5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ のレーザー照射後 τ_D に得られた吸光度スペクトル a), ならびに EXAFS 信号 b)-d)。

のに変化していることを示している。すなわち、この時刻において既に試料がレーザー照射によって融解して液相に転じているものと考えられる。ただし、吸収量そのものはレーザー光非照射時とほぼ同じであり、軟 X 線が通過する領域に存在する原子の総数は変わっておらず、アブレーションのような顕著な拡散には至っていないものと考えられる。レーザー光照射後 1.670 ps になると、さらに振動の振幅が減少して、ほとんど振動構造が消失していることがわかる (図 6 d)。このように振動の振幅がほとんど消失してしまうのは、原子間距離の分布がさらに拡大し、構造的にはほぼ完全に無秩序に近い状況になっていることを意味し、レーザーアブレーションによる気体への相転移が生じたことを示唆している。吸光度スペクトルにおいても、吸収端 ($L_{II,III}$, L_I) 近傍の構造が固相状態から大きく様変わりしており、しかも吸収量が低下していることがわかる。このことも、レーザー光照射後十分な時間を経過しているため、気相になった試料がアブレーションによって拡散していることを裏付けている。これらの計測結果により、時間分解 EXAFS 計測法は、物質の原子配置変化の追跡に有効な方法であることがわかる。

4. 軟 X 線結像光学系との融合 –フェムト秒レーザーアブレーション粒子の時間空間分解軟 X 線吸収分光計測–

レーザープラズマ X 線源を用いた時間分解 XAFS 計測システムと軟 X 線顕微鏡光学系を融合することによって、レーザー照射された試料の状態変化の時間発展のみならず、空間分布発展も同時に計測することが可能な分光システムを構築することができる。ここでは、このシステムを利用して、強度 10^{14} W/cm² の 100 fs レーザーパルスにて生成される Al アブレーション粒子の時間空間発展を計測した結果 [11] を紹介する。図 7 は、レーザーアブレーション粒子の時間空間発展を計測する目的で構築した実験システムの構成図である。こうした計測は、点集光したプローブ X 線を利用して走査型配置 [24]、もしくは単純な投影配置 [25] で実施された例が過去に報告されている。これらに対して、図示したシステムでは、臨界照明の拡大結像光学系を構成することによって、点光源からほぼ等方的に放射される X 線の利用率を向上し、かつ試料面内での空間分布を同時計測することによって計測に要する時間を短縮できるよう工夫されている。前節までの実験系同様、ターゲット表面に生成されたプラズマを軟 X 線源として利用し、プラズマから放射される軟 X 線は、回転楕円体面ミラーにて試料面上に集光される。このときの集光スポット (~200 μ m) が本システムにおける空間的な視野となる。試料を通過した軟 X 線は 2 枚の球面鏡を用いた Kirikpatrick-Baez 型配置 (K-B 配置) の結像光学系によって 2 次元検出器面上に導かれる。本システムでの試料面から検出器への拡大率は、10 倍である。この途中に、スリットと透過型回折格子を組み合わせて軟 X 線光軸上に挿入することにより、スリットの長手方向には空間情報を保持したまま、それと直行する方向にスペクトル情報が得られる。この実験

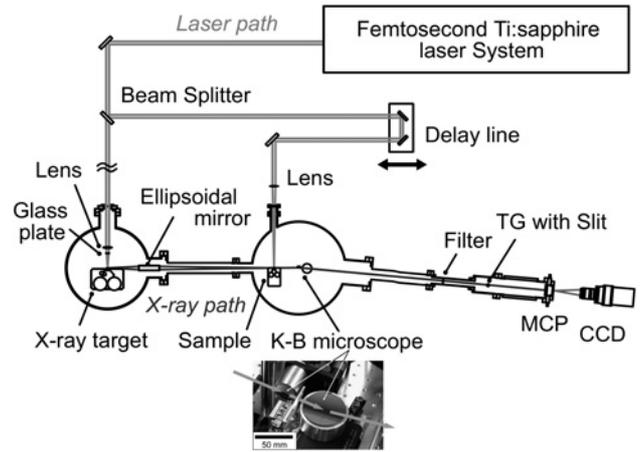


図 7 時間空間分解軟 X 線吸収分光計測の実験系。TG: 透過回折格子。

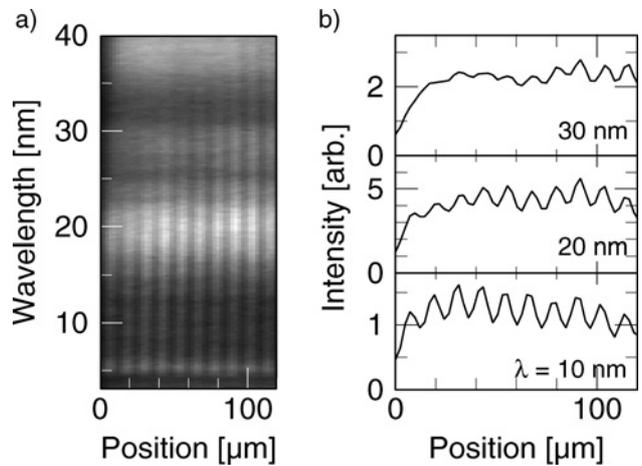


図 8 a)格子間隔 12.5 μ m のメッシュを透過した軟 X 線の空間分解スペクトルならびに、b)各波長におけるメッシュ像の空間分布。

では、スリットの長手方向がレーザーアブレーション粒子の噴出方向 (図中では紙面に平行方向) に一致するように設定されている。

以下の実験では、高 SN 比達成のために軟 X 線光量を稼ぐ目的で、軟 X 線発生用レーザーパルスを 2 連パルス化した [26, 27]。すなわち、高強度主パルスの約 4 ns 前に強度比約 10% のプリパルスを導入した。そのため、パルス幅は 23 ps に拡大し、時間分解能が若干低下している。まず、本システムの空間分解能ならびに波長分解能を評価するために、試料位置に格子間隔 12.5 μ m のメッシュを置き、その透過画像を計測した (図 8)。なお、波長分散のために、1,200 mm⁻¹ の透過型回折格子を 50 μ m \times 3 mm の開口を有するスリットと併せて検出器から 365 mm 離して設置した。これから、本システムが少なくとも 12.5 μ m の空間分解能と、16 nm において $\Delta\lambda \sim 0.57$ nm の波長分解能を有することがわかる。

図 9 a) は、強度 3×10^{14} W/cm² のレーザーパルス照射後 5 ns に測定された Al プラズマによる時間空間分解軟 X 線吸光度 ($\mu_d = \ln(I_0/I)$) スペクトルである。励起レーザーパル

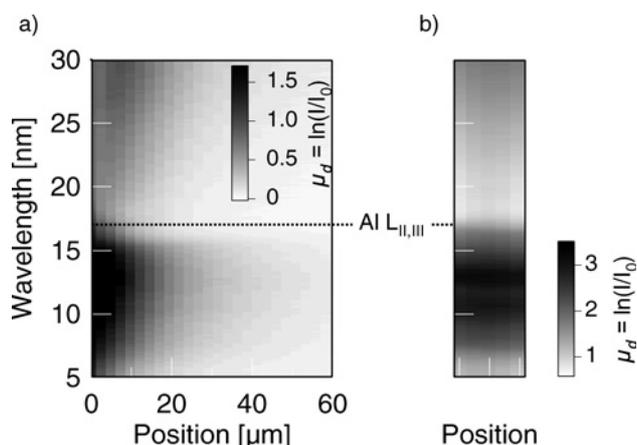


図9 a)強度 $3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ のレーザーパルス照射後 5 ns における Al プラズマによる時間空間分解軟 X 線吸光度スペクトル, ならびに, b) 厚さ 100 nm の Al フィルタによる吸光度スペクトル. 破線は, 固体 Al の $L_{II,III}$ 吸収端の波長である.

すは, 図面の右側からターゲットに対して垂直に照射され, 図中の $0 \mu\text{m}$ に相当する位置がターゲット表面位置である. これから, ターゲット面の法線方向に噴出している様子が明瞭にわかる. 軟 X 線吸光度は噴出したアブレーション粒子の密度を反映しており, 図 9 から, レーザー照射後 5 ns においては, $50 \mu\text{m}$ 以上にわたってアブレーション粒子が拡散している様子が見て取れる. これから見積もられる粒子の平均拡散速度は, 10^4 m/s であり, 飛行時間計測による測定結果[28] と概ね一致している. また, 図 9b) は, 参照のために計測した厚さ 100 nm の Al フィルタによる吸光度スペクトルであり, この図では, 波長 17 nm 近傍に明瞭な $L_{II,III}$ 吸収端が現れている. この吸収端エネルギーは, イオン化ポテンシャルに対応し, 試料の電子エネルギー構造を推し量る手掛かりとなる. 図 9a) では, この吸収端の波長が固体 Al (図 9b)) の場合と比較しておよそ 1 nm 短波長側にずれていることがわかる. この短波長シフトは, アブレーション粒子の連続帯の最低エネルギーが高エネルギー側にずれたことを意味しており, その電子構造が, 固体と孤立原子との中間状態にあることを示すものと解釈することができる.

5. まとめ

フェムト秒レーザー生成プラズマが広い波長領域をカバーする超短パルス X 線源であり, こうして得られる X 線パルスがレーザーパルスと同期している特徴を活かし, ポンププローブ法による時間分解 X 線吸収分光への応用例を紹介した. 現在, 我々のグループでは, 局所的に生じる物質の状態・構造変化をピコ秒程度の時間分解能で計測可能とする目的で, 時間分解吸収分光システムと軟 X 線顕微鏡とを融合したシステムの高分解能化を進めている. フェムト秒レーザーをベースとした超短パルス X 線源 (レーザープラズマ X 線, 高次高調波など) は今後, X 線光学技術, X 線計測技術の進展と相俟って, 原子スケール, フェムト〜ピコ秒の時間分解能で物質応答を解明する物性研究の中

心的役割を担い, ナノテクノロジー, バイオテクノロジーなどの発展に大きく貢献してゆくものと期待される.

参考文献

- [1] M.M. Murnane, H.C. Kapteyn, S.P. Gordon and R.W. Falcone, *Appl. Phys. B* **58** (3), 261 (1994).
- [2] J.C. Kieffer, M. Chaker, J.P. Matte, H. Péppin, C.Y. Côté, Y. Beaudoin, T.W. Johnston, C.Y. Chien, S. Coe, G. Mourou and O. Peyrusse, *Phys. Fluids B* **5** (7), 2676 (1993).
- [3] C. Rischel, A. Rousse, I. Uschmann, P.-A. Albouy, J.-P. Geindre, P. Audebert, J.-C. Gauthier, E. Förster, J.-L. Martin and A. Antonetti, *Nature* **390**, 490 (1997).
- [4] C.W. Siders, A. Cavalleri, K.S.-Tinten, Cs. Toth, T. Guo, M. Kammler, M.H. von Hoegen, K.R. Wilson, D. von der Linde and C.P.J. Barty, *Science* **286**, 1340 (1999).
- [5] Y. Hironaka, A. Yazaki, F. Saito, K.G. Nakamura, K. Kondo, H. Takenaka and M. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* **77** (13), 1967 (2000).
- [6] M.H. Sher, U. Mohideen, H.W. K. Tom, O.R. Wood II, G. D. Aumiller and R.R. Freeman, *Opt. Lett.* **18** (8), 646 (1993).
- [7] F. Ráksi, K.R. Wilson, Z. Jiang, A. Ikhlef, C.Y. Côté and J.-C. Kieffer, *J. Chem. Phys.* **105** (15), 6066 (1996).
- [8] J. Workman, M. Nantel, A. Maksimchuk and D. Umstadter, *Appl. Phys. Lett.* **70** (3), 312 (1997).
- [9] H. Nakano, Y. Goto, P. Lu, T. Nishikawa and N. Uesugi, *Appl. Phys. Lett.* **75** (16), 2350 (1999).
- [10] K. Oguri, Y. Okano, T. Nishikawa and H. Nakano, *Appl. Phys. Lett.* **87** (1), 011503 (2005).
- [11] Y. Okano, K. Oguri, T. Nishikawa and H. Nakano, *Rev. Sci. Instrum.* **77** (4), 046105 (2006).
- [12] T. Mochizuki, T. Yabe, K. Okabe, M. Hamada, N. Ikeda, S. Kiyokawa and C. Yamanaka, *Phys. Rev. A* **33** (1), 525 (1986).
- [13] K. Eidmann and T. Kishimoto, *Appl. Phys. Lett.* **49** (7), 377 (1986).
- [14] G.M. Zeng, H. Daido, K. Murai, Y. Kato, M. Nakatsuka and S. Nakai, *J. Appl. Phys.* **72** (8), 3355 (1992).
- [15] H. Nakano, P. Lu, T. Nishikawa and N. Uesugi, *Proc. SPIE* **4352**, 175 (2001).
- [16] 強光子場科学研究懇談会編: 強光子場科学の最前線 1 (第二部 2) (強光子場科学研究懇談会, 2005).
- [17] P. Vashishta and R.K. Kalia, *Phys. Rev. B* **25** (10), 6492 (1982).
- [18] M.C. Downer and C.V. Shank, *Phys. Rev. Lett.* **56** (7), 761 (1986).
- [19] 宇田川康夫編: X 線吸収微細構造 - XAFS の計測と解析 (学会出版センター, 1993).
- [20] 太田俊明編: X 線吸収分光法 - XAFS とその応用 - (アイピーシー, 2002).
- [21] C.V. Shank, R. Yen and C. Hirlimann, *Phys. Rev. Lett.* **51** (10), 900 (1983).
- [22] A. Rousse, C. Rischel, S. Fourmaux, I. Uschmann, S. Sebban, G. Grillon, Ph. Balcou, E. Förster, J.P. Geindre, P. Audebert, J.C. Gauthier and D. Hulin, *Nature* **410**, 65 (2001).
- [23] K. Murakami, H.C. Gerritsen, H. van Brug, F. Bijkerk, F. W. Saris and M.J. van der Wiel, *Phys. Rev. Lett.* **56** (6), 655 (1986).

- [24] T Ohyanagi, A Miyashita, K Murakami and O Yoda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (5A), 2586 (1994).
- [25] P. Audebert, P. Renaudin, S. Bastiani-Ceccotti, J.-P. Geindre, C. Chenais-Popovics, S. Tzortzakis, V. Nagels-Silvert, R. Shepherd, I. Matsushima, S. Gary, F. Girard, O. Peyrusse and J.-C. Gauthier, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2), 025004 (2005).
- [26] D. Kühlke, U. Herpers and D. von der Linde, *Appl. Phys. Lett.* **50** (25), 1785 (1989).
- [27] H. Nakano, T. Nishikawa, H. Ahn and N. Uesugi, *Appl. Phys. Lett.* **69** (20), 2992 (1996).
- [28] Y. Okano, H. Kishimura, Y. Hironaka, K.G. Nakamura and K. Kondo, *Appl. Surf. Sci.* **197-198**, 281 (2002).

用語解説

吸収端

Absorption Edge

各元素に固有のイオン化エネルギーよりも高い光子エネルギーの X 線を原子が吸収すると内殻電子が励起され、光電子が放出される。そのため、X 線吸収スペクトルには、内殻電子の束縛エネルギー準位に対応する光子エネルギーで急激に吸収係数の増加が現れる。この光子エネルギーのことを吸収端という。各原子には、*K*, *L*, *M* などのいくつかの種類の内殻準位が存在し、これらに対応した吸収端が数種類存在し、それらが *K* 吸収端, *L* 吸収端, *M* 吸収端などと呼ばれる。こうした吸収端は、各元素固有のものであり、原子番号の増大と共に増える傾向にある。

EXAFS (広域 X 線吸収微細構造)

Extended X-ray Absorption Fine Structure

吸収端の高エネルギー側の X 線吸収スペクトルを詳細に調べると、微細構造 (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure) が現れる。この構造は、元素の存在形態 (原子の電子状態、周辺の局所構造など) に依存しており、物質によって異なる。特に、吸収端から数十 eV 以上離れた位置に現れる緩やかな振動構造のことを EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) と呼ぶ。この EXAFS が生じる原因は、光電子波の干渉現象として解釈される。すなわち、原子が X 線を吸収した際に放出される光電子の波動関数は、発散する球面波として記述される。この電子波が、隣接する原子 (散乱原子) にて散乱されて吸収原子位置に戻される際に、干渉が起こり、その結果として

遷移モーメントに変調が生じ、X 線吸収スペクトルに振動構造を生じる。したがって、EXAFS の振動構造を解析することによって、特定原子 (吸収原子) 周辺の原子までの距離ならびにその数 (配位数) などを推定することが可能である。こうした解析が、非晶質、微粒子、液体材料などといった X 線回折が苦手とする形態の物質に対しても適用可能なことから、物質の構造研究に広く利用されるようになってきている。

レーザープラズマ X 線

Laser Plasma X-ray

高強度の短パルス (フェムト秒~ナノ秒) レーザー光を固体、液体あるいは高密度気体 (クラスター) に集光照射すると、高温高密度プラズマ (レーザープラズマ) がターゲット表面近傍に生成される。このプラズマ内部のイオンの遷移に対応した X 線が放射される。ターゲット材料の原子番号が増大するのに伴って、束縛電子数が増え、また遷移準位の密度が高くなるために、軟 X 線領域の発光がほぼ連続スペクトルとなり、かつ、その強度も高くなる。また、フェムト秒レーザーを利用する場合には、プラズマ中の電子の振動エネルギーが 1~100 keV に達し、このような高エネルギー電子波制動輻射、あるいは内殻励起による X 線を発生させる。いずれの機構によっても、励起するレーザーパルスの幅が狭く、生成されるプラズマ密度が高いため、プラズマからの X 線発光時間は短く、短パルス X 線を得るのに適している。また、通常、レーザー光を数十 μm 以下に絞るため、X 線の発光領域が小さく、点光源性に優れている。