

# 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<sup>9</sup> – 10<sup>10</sup> W/cm<sup>2</sup>で照射したとき, $L_{\Pi,\PiII}$ 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<sup>12</sup> W/cm<sup>2</sup>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<sup>14</sup> W/cm<sup>2</sup>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

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

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.通常の時間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設電子に関連した 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線で励起される内設電子の 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溶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. Journal of Plasma and Fusion Research Vol.82, No.10 October 2006

## 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<sup>15</sup> W/cm<sup>2</sup> 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<sup>-6</sup>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<sup>8</sup> 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].

# 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 線短パルスをプローブ光として 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 MgF<sub>2</sub>レンズによって尖頭強度 1.5~3×10<sup>16</sup>  $W/cm^2$ に集光され、Ta ターゲット(厚さ 25  $\mu m$  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 MgF<sub>2</sub>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  $\mu$ m, 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  $L_{\Pi,\Pi}$  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1 100 fs チタンサファイアレーザーパルス(*I* = 1.5×10<sup>16</sup> W/cm<sup>2</sup>) 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.



図2 時間分解軟 X 線吸収分光の実験系.

3×10<sup>16</sup> W/cm<sup>2</sup>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 (*hv* ~100 eV) 幅は約 10 ps であった.

強度3×10<sup>10</sup> W/cm<sup>2</sup> (≪破壊閾値)のレーザー光を照射し たとき、LILIII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 < r<sub>D</sub> < 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 rpの関数として プロットしたものが図4である. $\tau_{\rm D} < 0$ 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ほぼ瞬 時に生じていることがわかる.また、 $\tau_{\rm D} > 0$ 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<sup>9</sup> W/cm<sup>2</sup>以下では軟 X 線吸収の明瞭な変

Commentary



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ーブ遅延時間 (r<sub>D</sub>) 依存 性.

化は観測されなかった. 尖頭強度 3×10<sup>10</sup> W/cm<sup>2</sup>のレー ザー光照射によって L<sub>II.III</sub> 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<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>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 信号の中にレーザ光照射による有意な変化は見られず、近 接原子間隔は~2.32 Å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<sub>II.III</sub> 吸収端, 125 eV 付近に吸収ピーク, 150 eV に L<sub>I</sub> 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 Å<sup>-1</sup>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±0.06 Å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 Å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5×10<sup>12</sup> W/cm<sup>2</sup>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を照射した場



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6c)).これは, レーザー光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、レーザー光照射によ 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 Å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、レーザー光照射により 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 6a)の吸光度スペクトルを見ると、当初100eV付近に顕著 に見られた LIIIII 吸収端近傍の鋭い吸収ピークがレーザー 光照射によってほとんど消滅している.これは、レーザー 光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





#### Commentary

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6d)). 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<sub>II,III</sub>, L<sub>I</sub>)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 ーフェムト秒 レーザーアブレーション粒子の時間空間分解 軟X線吸収分光計測一

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<sup>14</sup> W/cm<sup>2</sup>の 100 fs レーザーパルスにて生 成される AI 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線の利用効率を向上し、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, テープ 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 µm)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 µm 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  $\mu$ 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<sup>-1</sup>の透過型回折格子を 50  $\mu$ m×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  $\mu$ 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  $3 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> 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 3x10<sup>14</sup> W/cm<sup>2</sup>のレーザーパルス照射後 5 ns におけ る AI 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 AI フィルタによる吸光度 スペクトル.破線は,固体 AI の L<sub>II,III</sub> 吸収端の波長である.

スは、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0um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5nsにおいては,50 µm 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、104 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17nm近傍 に明瞭なL<sub>II,III</sub>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での中

Journal of Plasma and Fusion Research Vol.82, No.10 October 2006

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).

Commentary

- [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).

## 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+ 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

- [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).

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.