

トピックス

放射光とレーザーの組み合わせによる固体・表面研究

鎌田 雅夫^{1*}, 浅香 修治¹, 辻林 徹²,
有本 収³, 渡辺 雅之⁴, 中西 俊介⁵,
伊藤 寛⁵, 広瀬 サユミ^{1†}, 伊藤 稔⁶

¹分子科学研究所, ²大阪歯科大学, ³岡山大学理学部,
⁴京都大学人間総合学部, ⁵香川大学工学部, ⁶信州大学工学部

Combination of Synchrotron Radiation and Lasers for Solid- and Surface-Researches

Masao KAMADA¹, Shuji ASAKA¹, Toru TSUJIBAYASHI²,
Osamu ARIMOTO³, Masayuki WATANABE⁴, Shunsuke NAKANISHI⁵,
Hiroshi ITOH⁵, Sayumi HIROSE^{1†} and Minoru ITOH⁶

¹Institute for Molecular Science, ²Department of Physics, Osaka Dental University,

³Department of Physics, Okayama University,

⁴Department of Fundamental Sciences, Kyoto University,

⁵Department of Advanced Materials Science, Kagawa University,

⁶Department of Electrical and Electronic Engineering, Shinshu University

Combinational use of synchrotron radiation and lasers is attractive and promising. Trials and plans with this new method are in progress worldwide. In this report, we present a part of our recent experimental results: 1) Detection of neutral potassium atoms adsorbed from SR-excited alkali halide surfaces by means of a laser-induced fluorescence in order to study desorption dynamics, 2) Core-level shifts in SR-photoelectron spectra of GaAs(100) excited by laser to investigate the dynamics of excited carriers on semiconductor surfaces, and 3) Two-photon spectroscopy in BaF₂ with simultaneous excitation of SR and laser to observe P-type exciton states, the optical transition to which is parity-forbidden.

1. はじめに

放射光とレーザーは、ほぼ半世紀前に産声を上げて以後、共に優れた光源として発展し、今日では基礎科学研究だけでなく応用面でもなくてはならないものになっている。しかしながら、両者の優れた特徴（放射光の遠赤外線からX線にいたる波長連続性、高繰り返しの短パルス性、安定性、指向性、清浄性、偏光性など。レーザーの単色性、短パルス性、指向性、高強度、偏光性など）を組み合わせた研究が行われたのは、1980年に V. Saile がドイツの DORIS からの放射光と窒素レーザーを組み合わせ、稀ガス Kr 薄膜の励起状態からの全光電子収量検出を行い、真空紫外領域で励起子構造を測定した研究が最初であ

る¹⁾。

その後80年代は、原子、分子の気相系において、フランスの super-ACO やドイツの BESSY などでも組み合わせ実験が行われ、アルカリ原子やアルカリ土類原子などをレーザーで励起あるいはイオン化した状態について、放射光励起によるイオン化や光電子測定が行われた^{2,3)}。一方固体や表面系においては、Saile 以後しばらく途絶えていたが、1986年に、イタリアの ADONE で、放射光と Nd:YAG レーザーを組み合わせた 2 光子吸収実験が、アルカリ塩化物について行われ、吸収端の励起子構造が確定された⁴⁾。また、米国の Brookhaven-NLSL では、銅蒸気レーザーで励起した Si 表面に発生する過渡的な光誘起電圧を、

* 分子科学研究所 〒444-8585 岡崎市明大寺町字西郷38
TEL 0564-55-7201 FAX 0564-54-7079 e-mail kamada@ims.ac.jp

† 現住所 住友重機械工業(株)総合技術研究所

放射光を用いた光電子分光実験で明らかにする試みが行われた⁵⁾。日本では、三谷らが、UVSORからの放射光と完全同期したモードロックレーザーシステムを世界に先駆けて完成し、溶液中の色素系についての過渡的吸収測定などを行った⁶⁾。

一方我々は、UVSORを用いて、内殻励起に伴う原子脱離やオージェフリー発光および共鳴光電子放出などの脱励起過程の研究を行うとともに、放射光フォトンエコーやレーザー2光子吸収分光などを行ってきた。それらの研究展開の中で、放射光とレーザーを組み合わせた実験手法の必要性とその将来性に強い期待を抱くようになった。そこで、4-5年前から、放射光とレーザーの組み合わせによる幾つかの研究課題について試行錯誤を行い、最近漸く興味ある研究成果を得ることができるようになった。本報告では、まだ発展途上ではあるが、我々の研究成果の一部を紹介する⁷⁻¹²⁾。

なお最近、フランスのsuper-ACOでは、自由電子レーザーと放射光の組み合わせによる半導体表面の光電子分光実験などが行われている¹³⁾。また、米国のBrookhaven-NLSLで、レーザー励起によって生成した自由キャリアーによる赤外領域の過渡的吸収の測定などが報告されるようになってきた¹⁴⁾。日本では、PFで、偏光したレーザーを用いて整列したリチウム原子の内殻励起多価イオン化状態の研究が行われている¹⁵⁾。また、UVSORでは、気相グループでも組み合わせ実験が進行中で、 N_2 や N_2O を放射光でイオン化した際に生成される N_2^+ 状態について、レーザー誘起蛍光法による検出が行われている¹⁶⁾。

このように、放射光とレーザーの組み合わせ実験は、いままでは断続的に幾つかの限られた放射光施設で、意欲的な研究課題に向けての試行や実験手法の開発が行われていたが、今日漸く実行可能な段階になりつつあり、すでに興味ある萌芽的な成果も報告されるようになってきた。さらに、高輝度光源においても、放射光とレーザーの組み合わせ実験は有望な研究課題として興味を集めており、ALS, ESRF, SP-8などの高輝度光源施設では、組み合わせ実験の計画が進行中とのことである¹⁷⁾。また、レーザーと電子ビームを組み合わせた超短パルス放射光の発生動きもある¹⁸⁾。したがって、放射光とレーザーの組み合わせ実験は、今後の放射光利用の中で大きな発展を遂げるものと確信している。

2. 放射光とレーザーの組み合わせ実験で期待されるもの

固体・表面での放射光とレーザーの組み合わせによる実験は、大別すると、1)放射光が作用した状態をレーザーでプローブする、2)レーザーが作用した状態を放射光でプローブする、3)両者を同時に作用させる、の3通りがあり、それぞれ興味深い研究課題が数多くある(表1参照)。たとえば、1)では作用とプローブの両スペクトルの

表1 放射光とレーザーの組み合わせ実験で期待されるもの
1) 放射光作用, レーザープローブ分光

a)	内殻励起状態と物性の解明
b)	内殻励起状態の脱励起
c)	放射光励起光化学反応
d)	放射光刺激脱離, 欠陥生成
2) レーザー作用, 放射光プローブ	
a)	光誘起現象, 構造相転移, 色相転移, 磁気相転移
b)	過渡的な光誘起現象, 光化学反応, 光誘起電荷移動
c)	価電子緩和励起状態, 高密度励起状態,
d)	光プロセス, レーザーアブレーション, 成膜過程
3) 放射光とレーザーの同時励起	
a)	2光子分光法の新たな展開(共鳴効果, 実レベル励起, 内殻準位)
b)	多電子遷移過程, サテライト解明, 物性評価
c)	非線形効果, パラメトリック効果
d)	カスケード過程, 中間状態分光

2次元図やポンプ/プローブによる時間軸のデータをもとにして、内殻励起状態の脱励起ダイナミクスについて、より詳しい理解が得られることが期待される。また、放射光励起による脱離や分子生成、欠陥生成などの放射光化学反応のダイナミクスについても、時間情報を基にした新しい展開が期待される。2)については、レーザー照射によって、構成原子や電子の間に照射前とは全く異なる新しい秩序相が発生し、新しい物質に転生するという光誘起現象(光学的性質、磁気的特性の変化や結晶構造の変化など)が最近報告されるようになってきたが¹⁹⁾、それらの解明に放射光プローブが有効である。また、ミクロな光化学反応過程のダイナミクスも放射光を用いた光電子やXAFS、蛍光などをプローブとすることにより、明らかになると思われる。3)については、2光子分光法が内殻準位やワイドバンドギャップの価電子帯に適用できれば、異なる対称性の電子状態への遷移が可能になるため、従来のやり方とは異なって、部分状態密度やエネルギー準位の直接的な比較が可能になる。また、2光子分光法の高エネルギーへの拡張によって、実レベルとの共鳴効果やカスケード過程などが明らかになることが期待される。さらに、内殻励起に伴う多電子過程やサテライトの理解にとって有用な実験結果を提供することも期待される。以下の各章では、それぞれの組み合わせの実験例について、我々が行ってきたものを中心に紹介する。

3. レーザー誘起蛍光法による表面からの原子脱離ダイナミクス

放射光励起表面からの脱離現象は、表面光化学反応、微細加工、真空工学などとも関連して重要な研究分野である。しかしながら、中性脱離種の検出においては、通常の

質量分析法ではイオン化の際に脱離過程の情報が失われてしまうという欠点がある。そこで、我々は、放射光励起表面からの中性種の脱離ダイナミクスをレーザー誘起蛍光法を用いて明らかにした^{7,8)}。

図1に、実験配置の概略図を示す。実験はUVSOR施設のビームライン3A1において行った。用いた試料は、KCl, KBr, KIであり、いずれも高純度の単結晶である。周期長80 mm, 周期数24の永久磁石から成るプラナー型アンジュレタからの準単色光(36 eV, 約 10^{14} photons/s/mm²)をこれらの結晶表面に垂直に入射した。結晶表面から脱離した中性のK原子を励起するために、中心波長763 nm, パルス幅30 ps, パルスエネルギー6 pJのダイオードレーザー(Hamamatsu Photonics Inc., PLP-02)を試料表面から約2 mm離れた所に真横から並行に導入した。レーザーによって誘起されたK原子の励起状態 $4p$ ($^2P^0$)からの蛍光(766 nm)を石英レンズで集光し、分光器(Jobin-Yvon社, HR320)を通じて、多チャンネル分光システム(Princeton Instruments Inc., ICCD-576)を用いて検出した。レーザー誘起蛍光法の場合、レーザーの散乱光の除去が重要であるが、我々の場合は、励起レーザーの波長と励起K原子からの共鳴蛍光の波長が重なるので、特に散乱光対策が大切である。そのため、光路途中に絞りやトラップを置くなど、試料槽内の散乱光を除去することに注意を払った。

ところで、放射光による励起によって、結晶表面から基底状態のK原子以外に励起状態のK原子も脱離する。この励起K原子からも共鳴線蛍光が生じる。また、K-ハライドを放射光励起すると格子欠陥が生成され、それらの再結合による幅広い発光帯も出現する。したがって、これらの散乱光や発光を分離して、基底状態K原子自身からのレーザー誘起蛍光の信号を取り出すことが必要である。そのため多チャンネル分光システムによって蛍光スペクトルを測定することが有効であった。図2に示したように、こ

のシステムを用いて、(a)放射光とレーザーの両方が入射した時のスペクトル以外に、(b)放射光だけが入射した時および(c)レーザーだけが入射した時の各スペクトルを測定し、(a)-(b)-(c)の引き算処理を行うことで、放射光励起した結晶表面から脱離した基底状態K原子のレーザー誘起蛍光スペクトル(d)を求めた。K原子の共鳴発光は、近接した2本の線状のスペクトルから成っているが、我々の場合は発光強度が弱いため、分光器の入り口スリットを広げて測定したため、1本の幅広いバンドとして得られている。また、得られたスペクトル(d)は、明らかに入射したレーザーのスペクトル(c)と形状が異なっており、レーザー誘起蛍光法による中性K原子の最低励起状態からの共鳴発光信号であることは確かである。

脱離の時間応答性を求めるには、放射光とレーザーのタイミングを取る必要がある。そのため、電子蓄積リングの加速空洞の主発信器からのRF信号をトリガーにしてレーザーを駆動した。レーザーの繰り返し周波数は最高2 MHzであり、リングの周回周波数が約5.6 MHz(単バンチ運転時)であるので、RF信号を1/3に分周してからレーザー駆動回路につなげた。発光検出用の分光器は出口ミラーが切り換え式になっており、ICCD側と出口スリット側に交換できる。出口スリットの後にはマイクロチャンネルプレート式光電子増倍管(MCP-PM: Hamamatsu Photonics Inc., R2809U-07)が設置されている。このMCP-PMを用いて、単一光子計数法で、レーザーや放射光の散乱や発光の時間構造を測定した。発光をスタート信号に、RF信号をストップ信号にして、TAC(Time-to-Amplitude Converter)を駆動させ、その出力をMulti-Channel

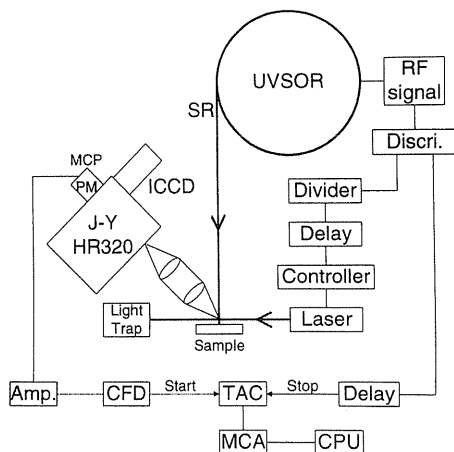


Figure 1. Schematic diagram of laser-induced fluorescence (LIF) experiment.⁸⁾

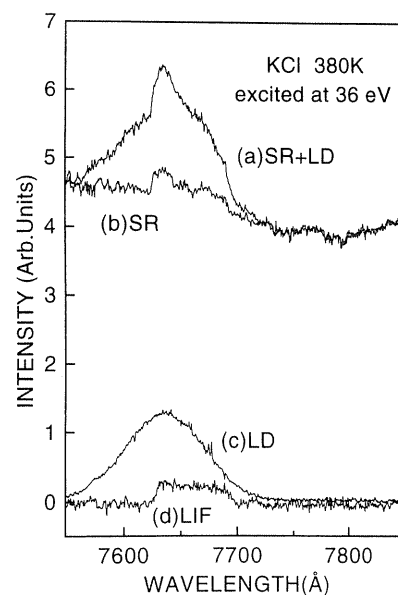


Figure 2. Emission spectra of KCl irradiated with (a) both synchrotron radiation (SR) and laser diode (LD), (b) only SR, and (c) only LD. The LIF spectrum (d) is obtained by subtracting the spectra (b) and (c) from the spectrum (a).⁸⁾

Analyzer (MCA) に貯め込んだ。また、この MCP-PM/TAC システムを用いて、放射光とレーザーの時間タイミングを確認した。タイミングの調整は、レーザー駆動回路に内蔵されている遅延回路と外部のナノ秒遅延回路を併用した。なお、この実験は放射光ポンプ+レーザープローブの考えに基づいており、ICCD 検出器の時間ゲート機能は利用していない。

得られた時間応答の結果を図3に示した。単バンチ運転の場合、放射光のパルス幅は約500 ps で、周回時間は約180 ns であるので、180 ns よりも遅い脱離信号は累積されてバックグラウンドの信号として観測される。図3の実験結果から、KCl, KBr いずれも、数十 ns の範囲で変化する部分と時間変化がないバックグラウンドの部分に分けることができる。したがって、中性K原子の脱離には、数十 ns の早い成分と180 ns 以上の遅い成分があることになる。

従来、K-ハライドからの基底状態原子の脱離は、光チョッパーや電子線パルスによる応答時間の制限のために、サブミリ秒オーダーで起こると報告され、サブミリ秒の脱離はF中心や V_K 中心と呼ばれる格子欠陥の熱的な拡散過程が支配的であると考えられてきた^{20,21}。我々の測定したK原子の遅い成分は、熱的過程による従来のモデルと矛盾しないが、早い成分の存在は新しいモデルを必要とする。このナノ秒オーダーの早い脱離の存在は、励起状態のアルカリ原子の時間応答性の実験結果においても見出されるので²²、我々は、表面層における電子遷移によって作られた励起状態を介して、早い脱離が生じるというモデルを提唱している⁸。

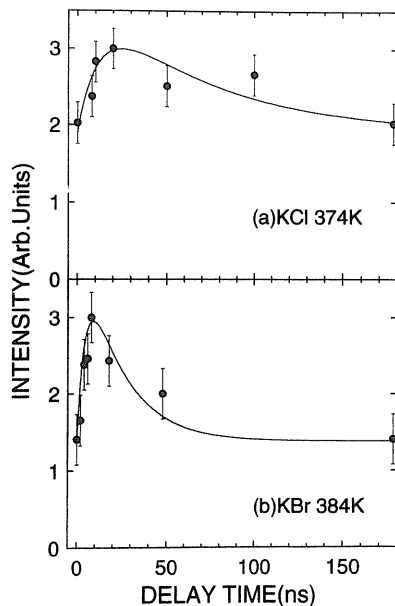


Figure 3. Time response of ground-state K-atom desorption from (a) KCl and (b) KBr excited with synchrotron radiation at 36 eV. The curves are drawn as a guide to the reader.

4. 光電子分光法によるレーザー誘起表面の内殻準位シフト

光電子分光法は、放射光利用とともに発展した主要な実験手法の一つであり、固体や表面の電子状態を分析する必須の実験手法である。この方法を用いた半導体や界面の研究も数多く報告されている。そこで、光電子分光法を利用して、レーザー誘起現象を解明しようとする研究が Brookhaven の NLSL や Super-ACO などで行われている^{5,13}。ここでは、レーザー作用+放射光プローブの例として、最近我々が行っている GaAs のレーザー誘起現象の実験例を紹介する^{9,19}。

図4に、実験配置の概略図を示す。実験は UVSOR 施設のビームライン 6A2 において行った。用いた試料は、Zn ドープの p 型 GaAs(100) である。偏向部からの放射光は、平面回折格子型分光器 (PGM) で分光後、試料に入射された。光電子は自家製の半球型電子エネルギー分析器でエネルギー分析された。電子蓄積リングからの RF 信号は遅延回路を介して、モードロック Nd:YAG レーザーに送られ、モードロッカーの制御回路の駆動に用いられた。レーザーの繰り返し周波数はリング中の電子の周回周波数と同じく 90.115 MHz である。光電子分光器の検出系の応答時間は数ナノ秒あり、電子エネルギーに依存した振る舞いをするので、時間分解の情報を得るのは一筋縄では行かない。このような場合は、レーザーと放射光のポンプ/プ

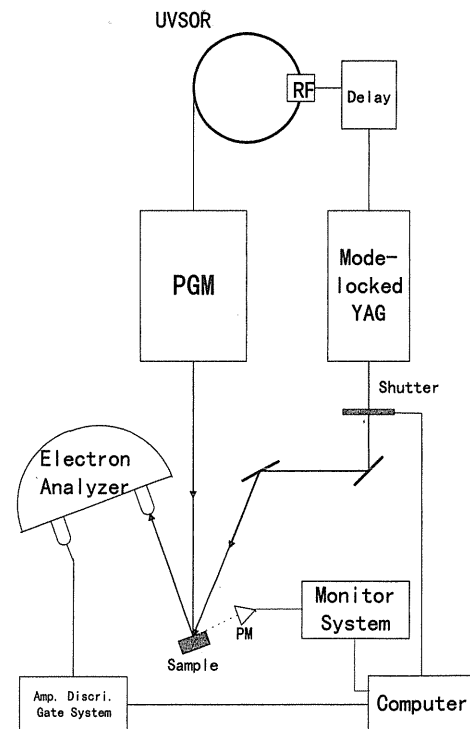


Figure 4. Schematic diagram of photoelectron experiments on laser-excited surface. PGM, RF, and PM mean a plane-grating monochromator, a radio-frequency source, and a photomultiplier, respectively.

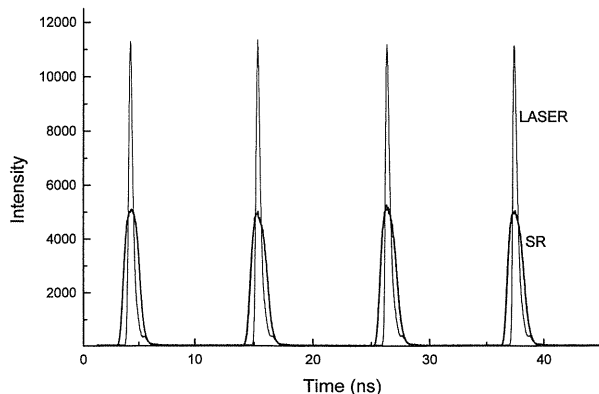


Figure 5. An example of time coincidence of synchrotron radiation (solid line) under the multi-bunch operation and mode-locked Nd:YAG laser (thin line).

ローブ分光を行うのが良い。放射光とレーザーの同期の調整は外部の遅延回路を通じて行い、両者の同期を試料槽内に設置した光学レンズを介して MCP-PM/TAC システムで測定した。その結果の一例を図 5 に示した。太い実線が、多バッチでパルス幅を広げて運転している時の放射光パルスで、細い実線がレーザーである。このように、レーザーと放射光を時間的に同期させることもできるし、遅延回路を用いずらすこともできる。また、放射光の試料上のスポットサイズは約 $1\text{ mm}\phi$ であるので、レーザーをレンズで絞り、そのスポットサイズを約 $2\text{ mm}\phi$ にして、レーザーで放射光のスポット全体を被うようにした。なお、レーザーは 2 倍波を用い、光エネルギーと平均パワーは 2.33 eV と 30 mW であった。

図 6 に、Ga-3d および As-3d 内殻準位の光電子スペクトルを示す。試料は Ne イオンでスパッターされ、 780 K でアニールした後、 135 K に冷却された。励起放射光の光エネルギーは 100 eV 、電子エネルギー分析器と分光器を含む全バンド幅は約 0.25 eV 、放射光の入射角は 15° にセットされた。試料表面は電子アナライザの方向に向けられ、normal emission を 1.1° の取り込み角で測定した。レーザーの入射角は水平方向、垂直方向ともに 15° である。図 6 には、レーザーを 1 秒毎に on/off した時のスペクトルが示されており、実線がレーザー有り、破線がレーザー無し時のものである。Ga-3d も As-3d も運動エネルギーが約 0.3 eV 程度高エネルギーにシフトしており、形状や強度の変化はほとんど見られない。したがって、このエネルギーシフトは Ga と As の間の電荷移動ではなく、空間電荷層内で下向きに曲がっていたエネルギーバンドがレーザー励起によって、曲がり量が少なくなったと考えられる。すなわち、図 7 の左に示したように、レーザー励起によって生じた励起電子は表面へ移動し、励起正孔は内部へ移動するので、空間電荷層内では表面がマイナスで内部がプラスの電場が印加されたことになる。そのため、エネル

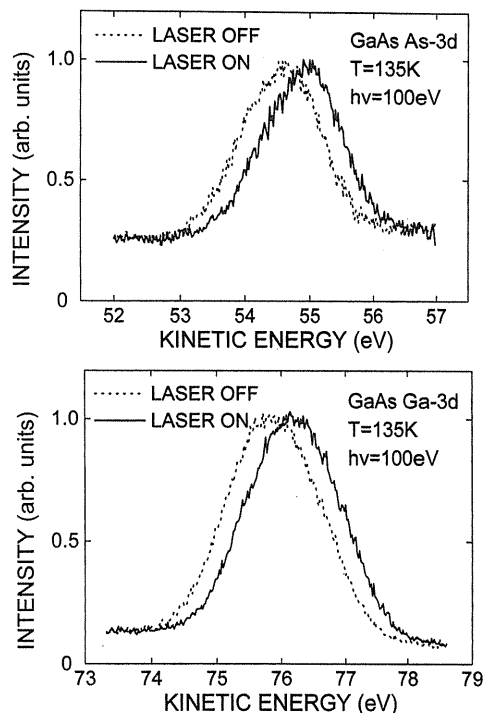


Figure 6. Ga-3d and As-3d photoelectron spectra of p-GaAs with and without 2.33-eV laser irradiation.

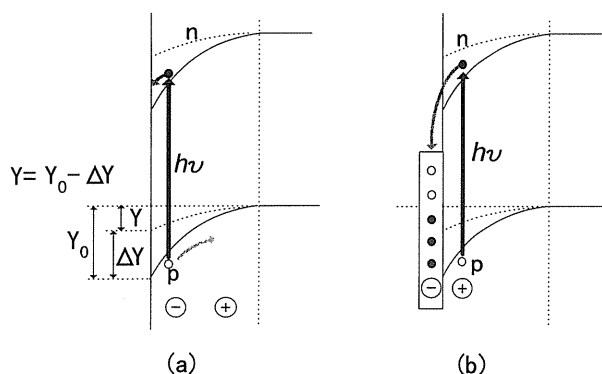


Figure 7. Proposed models to explain the laser-induced core-level shifts. Excited electrons and holes move to the surface and inside regions, respectively, resulting in an electric field by which the band bending is decreased.

ギーバンドの曲がり量 Y_0 が ΔY だけ減少すると考えられる。また、図の右に示したように、励起電子が表面の空準位に移動し、表面準位がマイナス、内部がプラスの電場になるという考えもありうる。いずれにしろ、このような電子と正孔の過渡的な移動によって、内殻準位のエネルギーシフトが生じると理解できるが、内殻準位シフト量のレーザーパワーや温度に対する依存性の測定結果からは、左のモデルが有力と思われる。

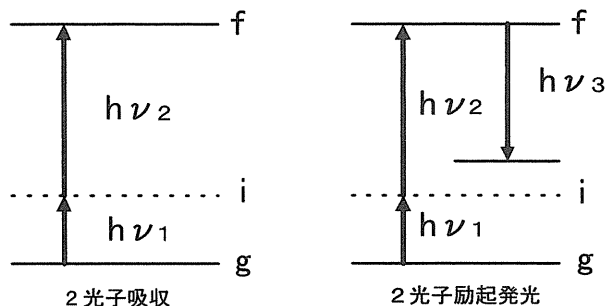


Figure 8. Schematic energy diagram for two-photon-absorption spectroscopy (left) and two-photon-excited luminescence spectroscopy (right). The indices g , f , and i stand for the ground state, excited state, and intermediate state, respectively (see text).

5. 放射光とレーザーの2光子励起発光法

2光子分光法は、図8に示したように、1つの光子 $h\nu_1$ で基底状態 g から仮想的な準位 i に励起し、もう1つの光子 $h\nu_2$ でその仮想的な準位 i から実在の励起状態 f へ遷移させるもので、1光子遷移 $g \rightarrow f$ では遷移出来ないパリティ禁制の準位を調べるための有用な手段として知られている。その2光子遷移確率 P_{gf} は電気双極子遷移 p のみを考慮すると、以下のように表される。

$$P_{gf} = \left(\frac{2\pi e}{mc} \right)^2 \left| \sum_i \left(\frac{\langle g|p|i\rangle \langle i|p|f\rangle}{(E_{ig} - h\nu_1)} + \frac{\langle g|p|i\rangle \langle i|p|f\rangle}{(E_{ig} - h\nu_2)} \right) \right|^2$$

しかしながら、 P_{gf} の値は通常小さいため、2光子分光は高強度であるレーザーを用いて行われることが多く、そのために掃引できる波長範囲に制限がある。特に紫外領域の広い範囲で波長を変えるのは実際上容易ではなく、真空紫外領域にバンド端を持つワイドギャップ物質の2光子分光の例は多くない。

そこで、放射光の真空紫外領域での広い波長連続性とレーザーの単色性や高強度を組み合わせ、2光子吸収を行うというアイデアが、イタリアのADONEで行われた⁴⁾。彼らは、QスイッチNd:YAGレーザー(光エネルギー=1.17 eV, ピークパワー=10 MW, 繰り返し周波数=10–20 Hz, パルス幅=12 ns)を用いて、放射光の透過スペクトルを測定し、KCl結晶の約8.5 eV付近の吸収端構造を明らかにすることに成功した。しかしながら、彼らの場合、透過法で2光子遷移を検出したため、できるだけ高パワーのレーザーが必要であった反面、試料が絶縁破壊を起こさないように、おのずとレーザーや試料に制限があった。また、レーザーの基本波を用いたため、掃引光エネルギー範囲が1.1 eVと少なかった。

そこで、我々は、高感度で高いS/N比が期待できる発光法を採用し、Qスイッチレーザーの第二高調波(2.33 eV)を使うことで、掃引エネルギー範囲を2.3 eVに広げた。我々の発光法は、図8の右に示したように、2光子遷

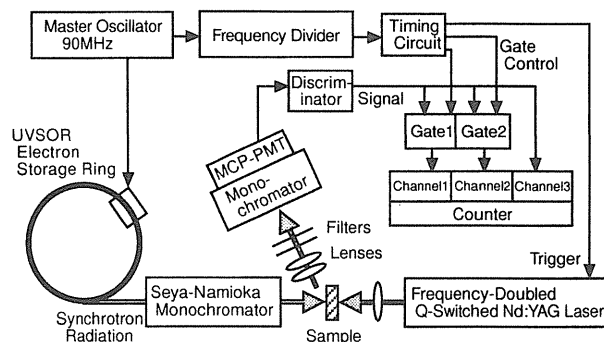


Figure 9. Block diagram of experimental setup for two-photon-excited luminescence spectroscopy.¹²⁾

移で励起された励起状態 f からの発光 $h\nu_3$ を検出するもので、透過法と比べて1光子遷移による吸収の制約が無い。原理的には、吸収端以上でも測定が可能で、内殻準位からの遷移が起こる高エネルギー領域まで掃引エネルギー領域を広げることが出来るという特徴を持っている。また、吸収法が透過光強度の僅かな変化を検出するのに対して、我々の発光法はいわゆる zero-method であるので検出感度が高いという特徴を持っている。ここでは、レーザー+放射光の2光子励起の例として、BaF₂における2光子励起発光法の実験例を紹介する。

実験はビームライン1Bにおいて行った。図9にその実験配置の概略を示す。偏向部からの放射光は1 m 瀬谷波岡型分光器で単色化され、BaF₂結晶に入射された。レーザーは、結晶の裏面から放射光と同軸に入射した。発光は結晶表面から45度の方向で、石英レンズで集光され、可視紫外分光器 (Spex270M) で分光された。BaF₂の緩和励起子による発光帯は約4.1 eVに現れるので²³⁾、レーザー(2.33 eV)の散乱光の影響が大きい。そこで、バンドパスフィルターと色ガラスフィルターを入口スリット前に入れて、レーザーの散乱光を除去した。このために、発光信号そのものも1桁以上減少せざる得なかった。レーザーは、動作の安定性、電気ノイズ発生が少ないもの、実験現場に持ち込める簡便性を考慮して、QスイッチNd:YAGレーザーを用いた。また、最適条件を探る目的で、時間構造の異なった2種類のものを使用した。システム1では、パルス励起のQスイッチNd:YAGレーザー(Continuum Surelite 20; パルス幅5 ns, 繰り返し周波数14 Hz, パルスエネルギー5.2 mJ)を用い、システム2では、連続励起のAOモジュレーター式のQスイッチNd:YAGレーザー(Clark-MXR, ORC1000; パルス幅70 ns, 繰り返し周波数5 kHz, パルスエネルギー2.4 mJ)を用いた。パワー密度は、試料のダメージが起こらないように、それぞれ100 MW/cm²と3 MW/cm²程度に設定した。

システム1では、レーザーが5 nsなので、放射光とレーザーの時間的なタイミングを取るために、蓄積リングからのRF信号を分周して、レーザーのトリガー信号にし

た。システム2では、放射光の繰り返し時間11 ns よりもレーザーのパルス幅がかなり広いので、特に同期を取る必要がなかった。発光は、MCP-PM でパルス検出し、ディスクリミネータでデジタル信号に変換した。その信号は、2チャンネルのゲート回路に送られ、レーザー励起直後と励起前のそれぞれの時間に対するものだけが蓄積された。このゲート回路、放射光、およびレーザーの時間タイミングの概略図を図10に示した。図中の角括弧の中の数値はシステム2に対するものである。

図11に、このようにして得られたBaF₂の2光子励起発光の励起スペクトル(○印)を示す。BaF₂は、高エネルギーの光に対する高速シンチレータ材料として応用上有用な物質であるだけでなく、内殻準位を励起した時に現れるAuger-free発光を示す典型的な物質としても興味を集めている²⁴⁾。図中の実線は、比較のために示した、1光子励起発光に対する励起スペクトルである。このように、1光子と2光子では、全く異なった励起スペクトルを示す。1光子励起スペクトルは、反射ロスのために、約10 eVに谷

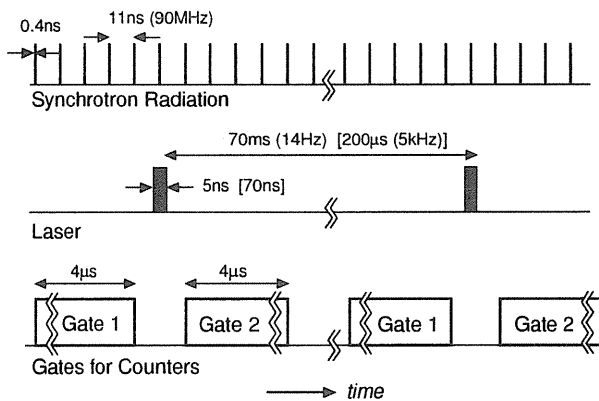


Figure 10. Timing diagram of the SR, laser, and gates for system 1. Parameters in brackets are for system 2.¹²⁾

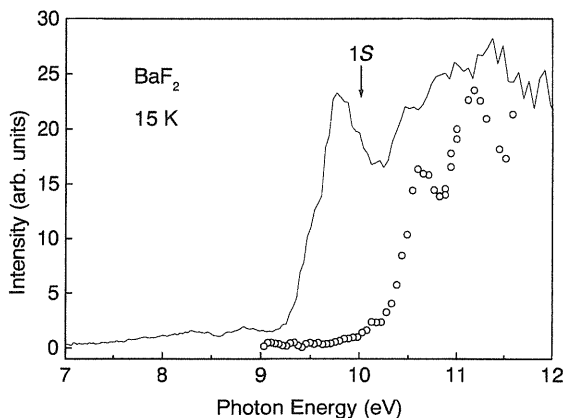


Figure 11. Two-photon-excitation spectrum (open circles) of self-trapped excitons in BaF₂ measured using system 2. One-photon-excitation spectrum (solid curve) is also shown for reference.¹¹⁾

を示している。反射スペクトルから予想される1S励起子のピーク位置(10 eV)を矢印で示した²⁵⁾。一方、2光子励起スペクトルは、約10 eVから立ち上がり、10.6と11.2 eVにピークを持っている。放射光とレーザーの2光子励起スペクトルの場合、レーザーの光エネルギー $h\nu_1$ が小さいために、放射光のエネルギー $h\nu_2$ が実レベルに近くなる。そのため、励起スペクトルを議論する場合に、2つの過程からの寄与を考える必要がある。一つは、文字どりの2光子吸収過程である。もう一つは、放射光が実準位の裾野に存在する微弱な吸収帯を1光子で実励起した後、レーザーで更に励起するカスケード過程である。BaF₂ではレーザーのパワー依存性や励起スペクトル形状の解析から、2つの過程はほぼ同程度の寄与をしていることが分かった。

2光子励起スペクトルには10.6 eVにピークが現れる。我々はこのピークを2P励起子への遷移によるものと同定した。水素模型で励起子の束縛エネルギーを求めると、0.8 eVになり、したがってバンドギャップエネルギーは10.8 eVと求められた。従来は、反射スペクトルのわずかな構造から、バンドギャップエネルギーが10.6から11.0 eVの間であると推測されていたが^{25,26)}、2光子スペクトルの結果から正確な値を導出することができ、励起子の束縛エネルギーを決定できた。

我々の方法は、放射光の波長に制限がないので、より高いエネルギー領域に拡張できるという利点がある。現在、Ba-5p内殻準位からの遷移が起こる18 eV以上の領域まで測定範囲を拡張した実験を進めている。

6. まとめ

放射光とレーザーを組み合わせた新しい研究が日本国内のみならず世界的規模で展開ならびに計画されつつある。本報告では、放射光とレーザーを組み合わせた固体ならびに表面における研究例として、我々が最近行っている、1)放射光作用+レーザープローブとしての、レーザー誘起蛍光法による放射光励起KCl, KBr表面からのK原子脱離の検出、2)レーザー作用+放射光プローブとしての、光電子分光法によるレーザー励起GaAs(100)表面の内殻準位シフトの測定、および3)放射光とレーザーの2光子励起発光検出法によるBaF₂の2P励起子構造の決定、を紹介した。

このような研究が可能になった理由として、放射光とレーザーという2つの優れた光源の利用技術が成熟してきたことが挙げられる。また、我々のグループには両分野の経験豊富な研究者が参画し、共同研究を行っていることの重要性を強調したい。

謝辞

実験を遂行するに当たって、蓮本正美、田中慎一郎両氏をはじめ、分子研UVSOR施設職員の方々のご協力を頂

いたことに感謝します。また、分子研極端紫外光研究系の田原太平氏にはモードロック Nd:YAG レーザーの使用に便宜を計って頂いたことに感謝します。さらに、藤原茂樹 (岡山大理), 村上順一, 朴本吉穂 (信州大工), 東 純平 (京大理), 田中仙君 (大阪市大工) の諸君をはじめ, 多くの大学院生の方々には, 実験遂行時点でご協力を頂きました。ここに改めて感謝致します。なお, 本研究の一部は文部省科学研究費補助金の援助に支えられて行われました。

参考文献

- 1) V. Saile: Appl. Optics **19**, 4115 (1980).
- 2) J. M. Bizau, F. Wuilleumier, D. L. Ederer, J. C. Keller, J. L. LeGouet, J. L. Picque, B. Carre and P. M. Koch: Phys. Rev. Lett. **55**, 1281 (1985).
- 3) M. Meyer, B. Muller, A. Nunnemann, Th. Prescher, E. V. Raven, M. Richter, M. Schmidt, B. Sonntag and P. Zimmermann: Phys. Rev. Lett. **59**, 2963 (1987).
- 4) R. Pizzoferrato, M. Casalboni, R. Francini and U. M. Grassano: Europhys. Lett. **2**, 571 (1986).
- 5) J. P. Long, H. R. Sadeghi, J. C. Rife and M. N. Kabler: Phys. Rev. Lett. **64**, 1158 (1990).
- 6) T. Mitani, H. Okamoto, Y. Takagi, M. Watanabe, K. Fukui, S. Koshihara and C. Ito: Rev. Sci. Instrum. **60**, 1569 (1989).
- 7) M. Kamada, S. Hirose, S. Asaka, T. Tsujibayashi, M. Watanabe, O. Arimoto, S. Fujiwara, S. Nakanishi, H. Itoh and M. Itoh: J. Synchrotron Radiation **5**, 1035 (1998).
- 8) M. Kamada and S. Hirose: Surface Science **390**, 194 (1997).
- 9) M. Kamada: 物性研短期研究会〈高分解能光電子分光が拓く物性研究〉報告 (1998).
- 10) T. Tsujibayashi, M. Watanabe, O. Arimoto, S. Fujiwara, M. Itoh, S. Nakanishi, H. Itoh, S. Asaka and M. Kamada: UV-SOR ACTIVITY REPORT 1996, 52 (1997).
- 11) O. Arimoto, S. Fujiwara, T. Tsujibayashi, M. Watanabe, M. Itoh, S. Nakanishi, H. Itoh, S. Asaka and M. Kamada: J. Electron Spectrosc. Related Phenom. **92**, 219 (1998).
- 12) S. Asaka, S. Nakanishi, H. Itoh, M. Kamada, M. Watanabe, O. Arimoto, S. Fujiwara, T. Tsujibayashi and M. Itoh: Rev. Sci. Instrum. **69**, 1931 (1998).
- 13) M. Marsi, M. E. Couprie, L. Nahon, D. Garzella, T. Hara, R. Bakker, M. Billardon, A. Delboulbe, G. Indlekofer and A. Taleb-Ibrahimi: Appl. Phys. Lett. **70**, 895 (1997).
- 14) D. L. Ederer, J. E. Rubensson, D. R. Mueller, R. Shuker, W. L. O'Brien, J. Jai, Q. Y. Dong, T. A. Calcott, G. L. Carr, G. P. Williams, C. J. Hirschmugl, S. Esemad, A. Inam and D. B. Tanner: Nuc. Instrum. & Methods **A319**, 250 (1992).
- 15) Y. Azuma, S. Hasegawa, K. Koike, G. Kutluk, T. Nagata, E. Shigemasa, A. Yagishita and I. A. Sellin: Phys. Rev. Lett. **74**, 3768 (1995).
- 16) M. Mizutani, M. Tokeshi, A. Hiraya and K. Mitsuke: J. Synchrotron Radiation **4**, 6 (1997).
- 17) G. Mourou, G. Naylor, K. Scheidt and M. Wulff: ESRF Newsletter July, 32 (1996).
- 18) A. A. Zholents and M. S. Zolotarev: Phys. Rev. Lett. **76**, 912 (1996).
- 19) 分子研研究会〈光誘起による相転移とその前駆現象〉報告 (1998).
- 20) H. Kanzaki and T. Mori: Phys. Rev. **B29**, 3573 (1984).
- 21) G. M. Loubriel, T. A. Green, P. M. Richards, N. H. Tolk, R. H. Albridge, R. F. Haglund, K. J. Snowden, L. T. Hudson, D. W. Cherry, R. K. Cole, M. M. Mendenhall, D. M. Newns and P. M. Savundararaj: Phys. Rev. Lett. **57**, 1781 (1986).
- 22) S. Hirose and M. Kamada: Phys. Rev. **B48**, 17641 (1993).
- 23) R. T. Williams, M. N. Kabler, W. Hayes and J. P. Scott: Phys. Rev. **B14**, 725 (1976).
- 24) M. Itoh, S. Hashimoto, S., Sakuragi and S. Kubota: Solid State Commun. **65**, 523 (1988).
- 25) G. Rubloff: Phys. Rev. **B5**, 662 (1972).
- 26) T. Tomiki and T. Miyata: J. Phys. Soc. Jpn. **27**, 658 (1969).