

「X線励起による過渡的物性変化の分光学的研究」

兵庫県立大学物質理学研究科 田中 義人

1 研究の背景と目的

近年の加速器ベースの光源の開発は目覚ましく、ピコ秒・フェムト秒の高時間分解能でX線計測が行われるようになった。これまでに、SPRING-8 および SACLA において時間分解X線回折法の開発を行い、高速光スイッチング、光メモリ機能をもつ半導体や光相変化物質の構造変化を観測してきたが、この分野では、特に高い時間分解能、すなわち、フェムト秒での構造変化が注目されている。その一方で、これらの光源の尖頭出力が高いために、X線自身で物性が変質する、すなわち非破壊測定条件を満たしていない可能性もでてきた。見方を変えれば、X線によって、新しい物性が発現している可能性がある。そこで、本課題では、高輝度放射光実験に小型の広帯域分光装置を組み込んで、X線励起時の過渡吸収変化を通じて物性変化の観測を試みることを目的とする。

2 研究方法・研究内容

本課題では対象試料をヒ化ガリウムとし、これに時間分解広帯域吸収分光法を適用した。本研究の方法を示すために、まず、過渡吸収分光実験の概要、および電子特性と分光測定との関係を示す。

図1は実験の概念図である。放射光X線パルスと近赤外パルス光をヒ化ガリウム半導体単結晶に照射し、タイミングを合わせた近赤外パルス光でその透過率を計測する。このとき、放射光X線パルスと近赤外パルス光との時間遅延を変えることにより、X線パルスによる透過率の時間変化を計測する。時間分解能は、放射光とレーザーパルスのタイミング精度とレーザーパルス幅で決まり、約50 psである。また、近赤外光の波長範囲は、試料のバンドギャップ、すなわち、875 nmを含む波長領域である。

図2にヒ化ガリウムの電子状態分布変化と分光の関係のイメージを示す。上図は、半導体の電子エネルギーとその分布を示したもので、X線励起によって、内殻電子が伝導帯等に遷移する。内殻にホールができ、蛍光X線過程やオージェ過程によって、真ん中に示すような電子エネルギー分布が得られると予想される。その後、再結合が起こり再び元の状

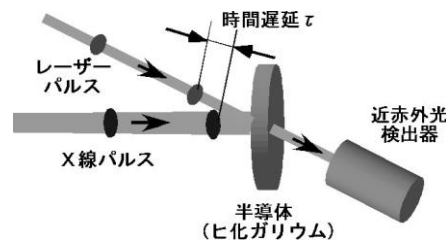


図1 実験概念図

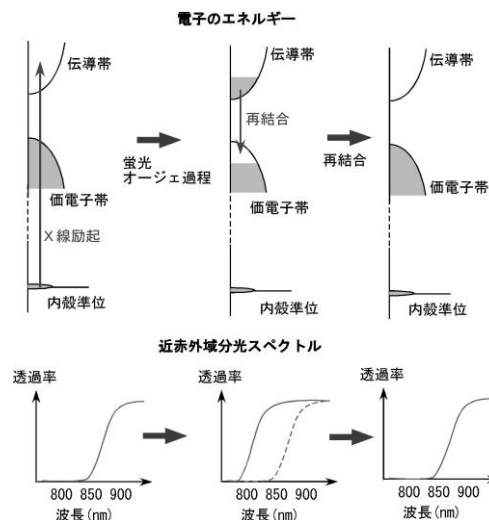


図2 X線吸収の様子と過渡分光スペクトル

態に戻る。この一連の現象が起こったときに、予想される近赤外分光スペクトルを下図に示した。バンドギャップ付近に相当する波長で、大きく透過率が変化することが予想される。以上のように、ヒ化ガリウム半導体単結晶試料に対し、X線パルス照射し、それに時間同期させた近赤外パルス光により、分光スペクトル変化を観測する。その分光スペクトル変化から、電子状態変化を知り、過渡物性の知見を得ることができる。

全体の装置構成を図 3 に示す。ヒ化ガリウムの単結晶試料に光子エネルギー12 keVの放射光X線を入射させる。X線の励起強度密度を高めるために、前置ミラー(図 3 内のX線集光系)を用いてその径が数十マイクロンになるよう集光させる。時間同期させたフェムト秒チタンサファイアレーザー発振器からの出力光を、放射光施設の実験ハッチ内に導入し、ハッチ内に持ち込んだ広(波長)帯域光発生装置にて得られた光を、集光しながらX線ビーム軸に対して角度をつけた方向からX線照射位置に入射した。ここで広帯域光発生装置は、非線型フォトニック結晶ファイバー光学系で構成されており、ハッチ内のブレッドボードの700 mm×300 mm程度のスペースに搭載できる。広帯域光のスペクトルを、図 3 内に示した。励起強度により、得られる幅や形状をある程度制御することができる。広帯域光と放射光の時間間隔は、元のチタンサファイアレーザー発振器の発振タイミングを、タイミング調整回路を用いて変えることにより設定する。試料に照射された広帯域光の透過光を、分散型分光器に導き、そのスペクトルを観測する。本課題の実験では高繰り返し励起、すなわち、繰り返し85 MHzのパルス励起と、低繰り返し高ピークパワーX線パルスによる励起、すなわち、繰り返し1 kHzでの励起条件で実験を行った。高繰り返しの場合、放射光の蓄積リング内の電子バンチの時間構造を制御してもらい、繰り返しをチタンサファイアレーザー発振器の発振周波数に一致させた。一方、低繰り返しの実験の場合は、特定の電子バンチの電流値(電子数)を大きくしてもらい、その電子バンチから放出される放射光X線を1 kHzで切り出すための回転式X線チョッパーを用いた。また、レーザー光の方は、1 kHzの成分だけを取り出すために、分散型分光器の代わりにバンドパスフィルターと高速フォトダイオード、ボックスカー積分器を用いて検出した。

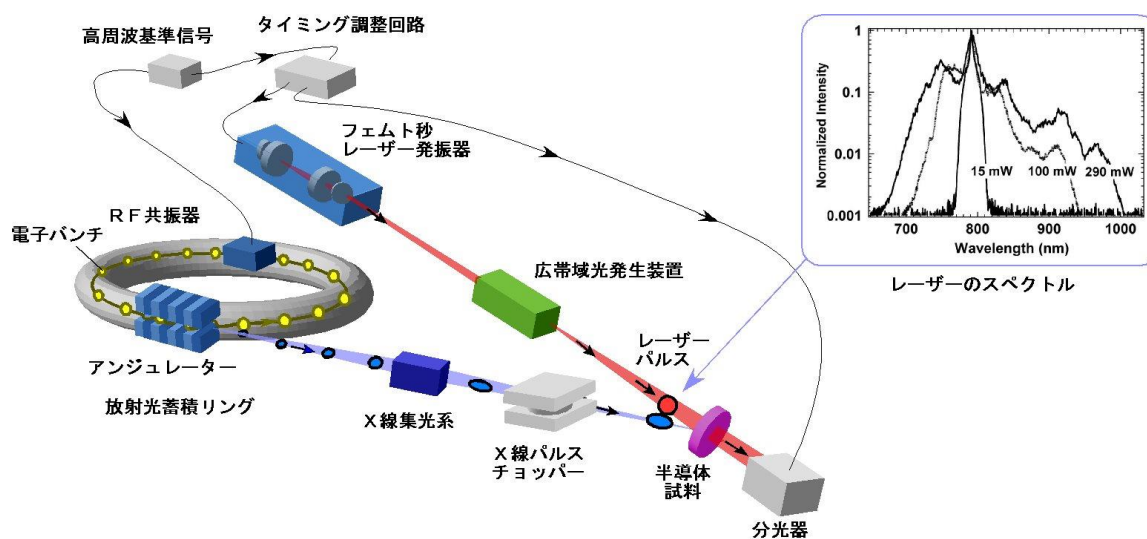


図 3. 実験装置構成図

3 研究成果

Spring-8 の理研ビームライン BL19LXU で予備実験を行った後、BL40XU にて一般利用課題として2016年9月、および12月に実施した。まず、放射光 X 線をヒ化ガリウムの構成元素であるヒ素の K 吸収端付近のエネルギー約 12 keV に同調させるために、ヒ化ガリウム試料の透過スペクトルを取得した。図4は膜厚 10 μm のヒ化ガリウム試料の透過率のアンジュレーターギャップ依存性で、ギャップ位置を矢印部分に設定した。このアンジュレーター光をミラーで集光して励起 X 線として試料に照射した。図5は、X 線を照射していないとき(青)と、平均パワー密度 14 W/cm^2 の X 線を照射したとき(赤)の透過スペクトルであり、長波長側に約 35 nm の大きなシフトを観測した。ポンプ光とプローブ光のタイミング遅延を 100 ps ステップで変化させて測定したところ、これらのスペクトルに大きな変化がみられなかったため、過渡的ではない定常的な変化であることがわかった。これを温度変化に起因するバンドギャップ変化とすると、約 430 K に相当する。さらに X 線強度を上げると試料に損傷がみられた。

次に、繰り返し 1 kHz の高ピークパワー励起の条件下で計測した。パルスエネルギー密度は 70 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ で、平均パワー密度は 70 mW/cm^2 であった。この場合、最大強度にしても定常的なスペクトルシフトは抑制され、試料の損傷はみられなかった。そこで、バンドギャップに相当する波長近傍に対応するバンドパスフィルターを通した光(図6挿入図でのグレー領域)をプローブ光として、時間分解測定を行ったところ、数十ナノ秒の時間スケールで、過渡的に透過率が上昇する結果が観測された。温度変化によるスペクトル変化とは異なる振る舞いであり、これが、図2で示した X 線励起による

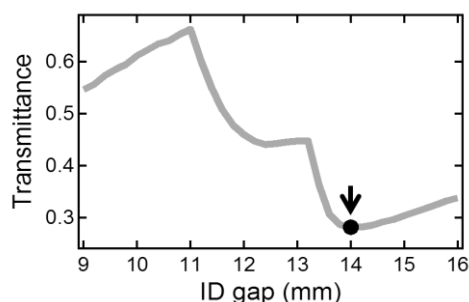


図4 アンジュレーターの磁石列ギャップ(ID gap)調整によるヒ化ガリウムの透過率スペクトル。ID gap 値を矢印の場所に合わせ、ヒ素の K 吸収端近傍の X 線エネルギーに調整した。

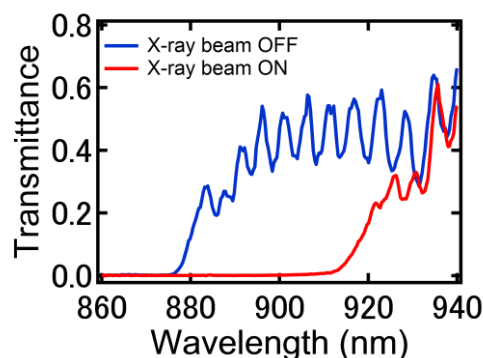


図5 高繰り返し X 線励起による近赤外域透過スペクトル変化

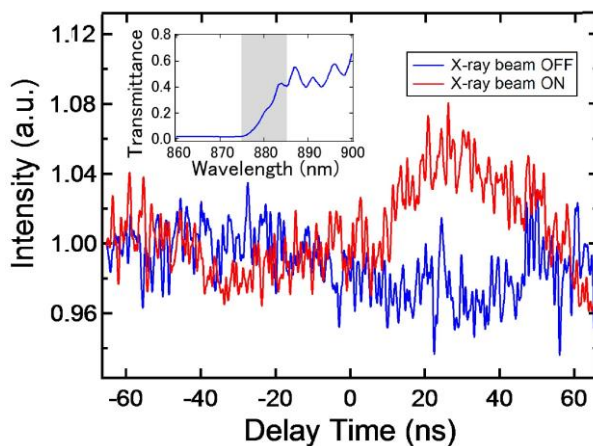


図6 低繰り返し X 線強励起による近赤外域透過率変化

過渡的な電子分布変化を反映したものだと考えられる。

以上の得られた結果から予想される電子状態変化を図7に示す。図2と同様、上段がヒ化ガリウムの電子状態変化で、下段が分光スペクトルのイメージである。X線照射をしていないときの状態が左図だとして、高繰り返しX線を照射すると、中図のように、温度上昇によるバンドギャップの減少がおり、透過スペクトルは長波長側にシフトする。一方、低繰り返し高ピークパワーのX線を照射すると、右図に示したように、バンドギャップはさほど変化せず、過渡的に励起分布が変化する。これに対応するように、近赤外スペクトルではバンドギャップ付近の透過率が一時的に上昇する。

このように、X線パルスの時間構造やパルスエネルギーによって、状態密度や分布関数の変化が起こっていることがわかった。

4 生活や産業への貢献および波及効果

高輝度X線計測の際、光物性にどのような影響が与えられているのか、半導体という電子励起に敏感な系に対してであるが、示すことができた。特に、X線パルスの時間構造、すなわち繰り返し周波数とパルスエネルギーに依存して、過渡的な分布変化および温度上昇がおり、それぞれ特徴の異なる透過スペクトル変化が起こることが明らかになった。そのため、高輝度放射光計測の際には、試料温度上昇や、過渡的な伝導率変化に注意する必要があることがわかった。また、今後これらの時定数や励起強度をより定量的に調べることにより、半導体のX線センサーとしての特性やその応用への探索も期待できる。

本研究は、理化学研究所放射光科学総合研究センターの理研 BL 課題 20160017 および、SPring-8 一般課題 2016B1155 にて実施された。なお、装置整備、測定は兵庫県立大学大学院物質理学研究科光物性学分野の助教である長谷川尊之氏、および、大学院生および卒業生である永島麻紀氏、白石龍太郎氏、田中健太氏、吉田桃太郎氏らと共に遂行した。また、放射光施設での実験は、高輝度光科学研究センター、福山祥光研究員、安田伸広研究員と共同で行った。

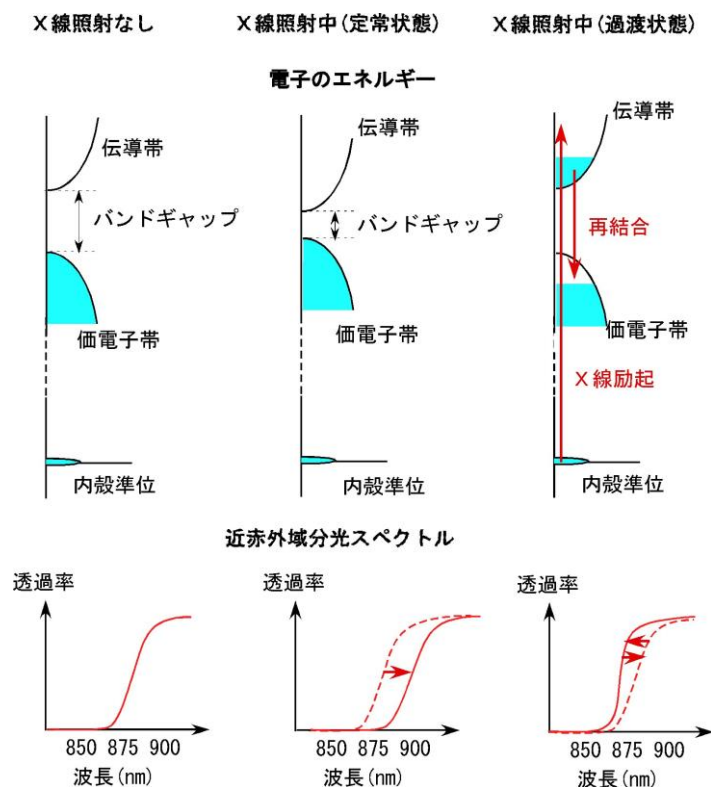


図7 得られた分光特性から予想される電子状態分布