

VUV/XUV 領域の高次高調波計測のための蛍光体発光特性評価

山本 雅史^{†a)} 羽原 英明^{††} 堀邊 英夫[†] 田中 和夫^{††}
 草野 英二[†]

Evaluation of Photoluminescent Properties on Phosphors for Measuring High-Order Harmonics in Vacuum Ultra-Violet and Extreme Ultra-Violet Region

Masashi YAMAMOTO^{†a)}, Hideaki HABARA^{††}, Hideo HORIBE[†],
 Kazuo A. TANAKA^{††}, and Eiji KUSANO[†]

あらまし 本論文では、VUV (Vacuum ultraviolet)/XUV (Extreme ultraviolet) 領域の光に対する蛍光体の光変換素子性能について報告する。VUV/XUV 光のイメージング素子には、XUV 用 CCD カメラや MCP (Micro-Channel Plate) などがあるが、これらは一般に非常に高価である。これに変わるイメージング素子として、VUV/XUV 光を可視光に光変換する蛍光体を可視用 CCD カメラと組み合わせることを考え、蛍光体の発光特性を評価した。蛍光体を VUV/XUV 光のイメージング素子とした場合、 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ (1.8 mg/cm²) を用いると 12 μm 以下のにじみで VUV/XUV 光をイメージングできることが分かった。また、蛍光発光量は、励起光量が約 5×10^{13} 個/s cm² 以上になると線形な増加を示すことが分かった。この線形領域において、蛍光体を VUV/XUV 光の光量計測素子とした場合、蛍光発光量を 1% の精度で計測することで励起光量を約 0.5% の精度で求めることができる。更に、30 ~ 117 nm の励起波長域における蛍光発光の量子効率、 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ の方が $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ より約 2 倍高く、蛍光発光の照度としては、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ の方が $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ より約 3 倍多くなることが予想された。一方、蛍光発光量としては、 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ の方が $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ より約 100 倍多くなると見積もられた。

キーワード VUV/XUV, 高次高調波, 蛍光体, $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$

1. ま え が き

G. Mourou によってチャープパルス増幅技術 [1] が確立されたことにより、レーザ強度は飛躍的に向上した。核融合用のシングルショット Nd:glass レーザではパルス幅数 100 fs (1 fs = 10^{15} s) で PW (1 PW = 10^{15} W) クラスの出力 [2]、実験室レベルで使用される 10 Hz の Ti:sapphire レーザでもパルス幅数 10 fs で 100 TW (1 TW = 10^{12} W) [3] が達成されている。このような超高強度レーザを物質に照射すると、非常に高次の高調波が発生し [4] ~ [8]、これまでに 109 次までの高調

波が計測されている [8]。このような高次高調波は、基本波と同程度の極短パルスであり、ある程度時間的・空間的コヒーレンスをもっている。また、波長が短いためフォトンエネルギーが高く、集光性も優れていることから、産業分野や医療分野など幅広い分野への応用が期待される。とりわけ、炭素の吸収端 (4.37 nm) と酸素の吸収端 (2.33 nm) の間の“水の窓”と呼ばれる領域では、水の吸収が炭素の吸収より小さくなるため、ウェットな生体細胞の分析が可能となる [9], [10]。更に、高調波はその次数が高い (波長が短い) ほど高密度なプラズマ中を伝搬することができるため、高速点火核融合 [11] における高密度プラズマ診断のためのツールとしての応用も考えられる [12] ~ [16]。高速点火核融合では、超高強度レーザ照射によって発生する高速電子が高密度プラズマ中を伝搬してコアを加熱・点火する。高速電子の高密度プラズマ中での伝搬について、シミュレーションでは数多く研究がなされているが [17] ~ [19]、実験的には計測されていない。高次

[†] 金沢工業大学大学院工学研究科材料設計工学専攻, 白山市
 Department of Material Design Engineering, Graduate School of Engineering, Kanazawa Institute of Technology, 3-1 Yatsukaho, Hakusan-shi, 924-0838 Japan

^{††} 大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻, 吹田市
 Department of Electrical, Electronic and Information Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-6 Yamadaoka, Suita-shi, 565-0871 Japan

a) E-mail: m-yamamoto@venus.kanazawa-it.ac.jp

高調波をプローブ光として用いて高密度プラズマ中を流れる高速電子流を調べることで、高速電子の高密度プラズマ中での挙動やコアの加熱機構の解明に貢献できると期待される。これは、プラズマ中を伝搬した高調波を分光して計測することで調べる。一方、高次高調波の光量は高次になるほど減少するため [20], [21], バックグラウンドの光（制動放射, プラズマ自発光など）に埋もれてしまう。このため、比較的光量が多く、固体密度相当のプラズマ中を伝搬できるような VUV/XUV 領域の高次高調波が注目されている。

VUV/XUV 領域の光の検出器には、ホットダイオード, 光電子増倍管, VUV/XUV 用 CCD や MCP など が挙げられる。超高強度レーザーによって発生する高次高調波の分光計測では、その発生時間が非常に短いため、回折格子を用いて高調波を波長ごとに空間的に分離することにより高調波の分光像を得る。また、プラズマ観測や生体細胞の分析などのように VUV/XUV 光のイメージングのニーズもある。したがって、画像計測ができる VUV/XUV 用 CCD や MCP が必要とされるが、これらは非常に高価な計測器である。我々は、これに代わって安価に VUV/XUV 領域の光の画像計測をするために、VUV/XUV 光を可視光に光変換して、可視用 CCD で計測することを考えた。光変換素子として、UV/VUV 領域の光を可視光に変換する蛍光体に注目した。VUV/XUV 領域の光は大気の吸収が大きい真空でなければほとんど伝搬できない。したがって、実際の高調波計測では、真空-大気窓の真空側に蛍光体を堆積させ、窓を通して蛍光体裏面からの発光を大気側から可視用 CCD で計測する。しかしながら、VUV/XUV 領域の光に対する蛍光体膜の裏面からの発光特性については、ほとんど明らかにされていない。そこで、VUV/XUV 領域の光が照射されたときの蛍光体裏面からの発光特性を実験的に調べた。

2. 実験

2.1 蛍光体サンプルの準備

UV/VUV 領域の光で励起させるプラズマディスプレイ (PDP) 用蛍光体として一般によく知られている $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ (緑色発光), $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (青紫色発光) を用いた。 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ の平均粒径は $1.5\ \mu\text{m}$, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ の平均粒径は $3.7\ \mu\text{m}$ である。蛍光体膜は、凝集沈降法によりガラス基板上に堆積させた。このガラス基板により VUV/XUV 領

表 1 蛍光体膜の厚みと面密度

Table 1 Thickness and screen density of phosphor films.

Phosphors	Thickness [μm]	Screen density [mg/cm^2]
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$	30	1.8
	40	3.6
	60	7.2
$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$	50	1.5
	80	3.2
	120	7.2

域の照射光を遮断することで、蛍光体裏面側へ照射光が透過しないようにしている。各蛍光体サンプルの膜厚及び面密度を表 1 に示す。蛍光体膜の表面状態は peak-valley で $10\ \mu\text{m}$ 程度の平坦性をもっている。蛍光体の発光効率に大きく影響する発光中心イオン濃度に関して、最適な濃度は $10\sim 20\%$ 程度 [22] ~ [26] と報告されているが、今回の方法で作成した各蛍光体膜のイオン濃度は、それぞれ $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ では約 $18\pm 2\%$, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ では約 $8\pm 2\%$ である。また、作製した各蛍光体膜と母結晶（発光イオンのない結晶）[27] ~ [29] の結晶性はほぼ同じであったため、イオンがそれぞれ固置換されていると考えられる。

2.2 蛍光発光特性の評価

2.2.1 蛍光体裏面からの蛍光発光像の解像度評価

蛍光体を用いて VUV/XUV 光のイメージを得るとき、蛍光発光像の解像度は重要なパラメータとなる。とりわけ、高調波の分光計測では分光像が得られるため、その像の解像度が高調波の波長分解の精度となる。励起光源には 9 次高調波 (@117 nm) に近い波長の光が得られる D_2 ランプ (ACTON DS-775) を用いた。 D_2 ランプの波長帯域はブロードであるが、大気中を伝搬させることで波長 $121\ \text{nm}$ 近傍の光が得られるようにした。これをピンホールを通して蛍光体に照射したときの蛍光体裏面からの発光像を、可視用 CCD カメラ (ToshibaTeli Cs3950DiF) を用いて解像度 $12\ \mu\text{m}/\text{pixel}$ の光学系により計測した。ピンホール像に対する蛍光体裏面からの発光像のじみを調べ、解像度を評価した。

2.2.2 蛍光発光量の励起光量依存性

励起光量と蛍光発光量との相関が分かれば、蛍光発光量から励起光量を知ることができる。そこで、励起光量を変化させたときの蛍光体からの発光量の変化を調べた。図 1 に実験配置を示す。光源には、前述と同様に D_2 ランプ (@121 nm) を用いた。これを球面

ミラーで集光し、ピンホール（直径 1 mm）を通して蛍光体表面上に照射した．ピンホールは、照射面積を一定にするために配置した．このときの蛍光体裏面からの発光を立体角 0.2 sr のレンズで集光し、冷却式高感度可視用 CCD カメラ（Apogee AP260Ep）で計測した．照射強度の調整は集光位置を変えることで行った．照射光量はホットダイオード（IRD AXUV-100）で計測した．

2.2.3 蛍光発光量の励起波長依存性

高調波で励起したときの蛍光発光量は、蛍光発光効率と高調波光量との積で求められる．超高強度レーザーとプラズマとの相互作用で発生する高調波光量については、これまでの研究[20], [21] からある程度見積もることができる．そこで、高調波が蛍光体に照射されたときの蛍光発光量を評価するために、9 次 (@117 nm) から 35 次 (@30 nm) までの高次高調波に相当する VUV/XUV 領域の光に対する蛍光体膜の裏面からの発光量を計測した．励起光源としては、自然科学研究機構分子科学研究所極端紫外光実験施設 (UVSOR) のビームライン BL-5B を利用した．このビームラインでは、波長 10 ~ 117 nm の光を波長分解能 $\lambda/\Delta\lambda = 500$ 、光子数 $10^8 \sim 10^{11}$ 個/s で得られる．パルス幅及び周波数はそれぞれ 400 ps, 90.1 MHz である．照射光は、偏光依存性がないようにするために、蛍光体に垂直入射させた．照射光量及び蛍光発光量をホットダイオード (AXUV100, 受光立体角 12 msr) を用いて計測した．ホットダイオードは、蛍光発光領域から裏面垂直及び裏面 45° に 80 mm 離れたところに配置し、発光量計測により蛍光発光がほぼ等方的に放射されていることをモニタリングした．ホットダイオードの光電流値から励起光子数及び発光光子数を算出し、ホットダイオードの感度及び受光立体角を補正することで単位立体当りの量子効率を求めた．

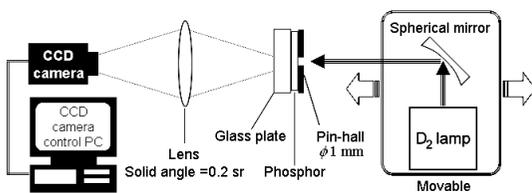


図 1 励起光強度を変えたときの蛍光発光量を計測する実験セットアップ

Fig. 1 Experimental set-up for measurement of photoluminescent fluence at varying pump light intensity.

3. 結果と考察

3.1 蛍光体裏面からの蛍光発光像の観測結果

図 2 に、CCD カメラで観察したピンホール像及び

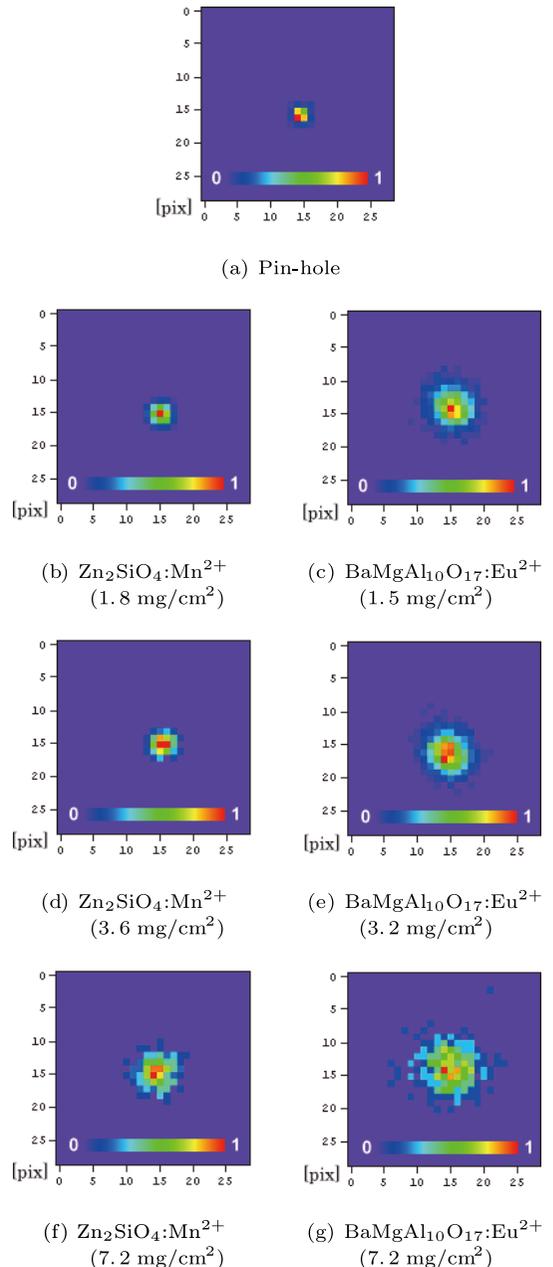


図 2 ピンホール像及び蛍光体裏面からの蛍光発光像

Fig. 2 Images of pin-hole and photoluminescence from rear side of phosphors.

び蛍光体裏面からの蛍光発光像を示す．面密度が増加するほどピンホール像に比べ発光像が広がることが分かった．ピンホール像が 2×2 pixel であるのに対し， $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ (1.8 mg/cm^2) の発光像は 3×3 pixel， $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (1.5 mg/cm^2) の発光像は 6×6 pixel となった．このことから， $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ で 1.5 倍， $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ で 3 倍まで，ピンホール像に対して蛍光発光像が広がってしまうことが明らかとなった．ほぼ同様な面密度にもかかわらず像の広がり異なることから，像のにじみは厚みによる影響が大きいと考えられる．蛍光発光を裏面から観察することは，真空中でなければ減衰が大きい VUV/XUV 光を，ガラス基板上に成膜した蛍光体膜からの発光を介して大気側から計測できる利点がある． $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ (1.8 mg/cm^2) を用いると $12 \mu\text{m}$ のにじみで VUV/XUV 光をイメージングできることが分かった．また，このにじみ量は，10 次高調波 (@105 nm) を波長分解能 $\lambda/\Delta\lambda = 300$ で分光計測できる分光光学系があるとき，蛍光体の発光像のにじみにより実際の波長分解能が $\lambda/\Delta\lambda = 260$ まで低下することを意味する．したがって，10 次高調波を約 0.4 nm の波長分解能で分光計測できると考えられる．

3.2 励起光量に対する蛍光発光量の依存性

励起光量と蛍光発光量との間の相関を図 3 に示す．この図において，用いた蛍光体の蛍光発光波長（光子エネルギー）がそれぞれ異なることから，比較のためにそれぞれの蛍光発光量を光子数で表している．

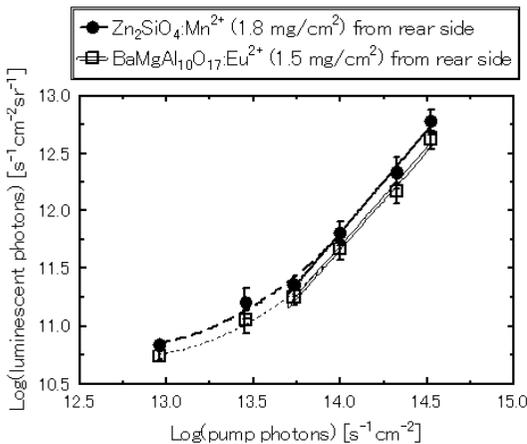


図 3 蛍光発光量の励起光強度依存性

Fig. 3 Dependences of photoluminescent fluence on pump light intensity.

この結果から，蛍光発光量は，励起光量が約 $10^{13.7}$ (5×10^{13}) 個/s cm^2 以上になると線形な増加を示すことが分かった．それぞれの傾きは， $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ では 1.70， $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ では 1.76 であった．この線形領域において，励起光量が 26%（対数値で 0.1）増加すると，蛍光発光量は $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ で 48%， $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ で 50%増加する．このことから，蛍光発光量を 1%の精度で計測することで， $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ では 0.54% $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ では 0.52%の精度で励起光量を求めることができると考えられる．

3.3 蛍光発光の量子効率の励起波長依存性

VUV/XUV 領域のような波長の短い光で蛍光体を励起すると，Interband Auger-Multiphoton Emission により蛍光体からの発光の量子効率が 1 以上になるといわれている [30]． $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ に関しては，VUV/XUV 光で励起したとき発光効率が上昇することが調べられているが [22]， $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ に関するデータはない．また，蛍光発光量を知るために必要な受光立体角に関しては明記されていない．そこで，ホトダイオードの受光立体角 12 msr を考慮した励起光及び蛍光発光の光子数を求め，量子効率を算出した．まず，励起光のホトダイオード電流値 I_{pump} [A] と単位時間当りの入射励起光子数 N_{pump} [s^{-1}] の関係を次式に示す．

$$I_{\text{pump}} = eQE(\lambda_{\text{pump}}) N_{\text{pump}} \quad (1)$$

ここで， e は電荷素量， $QE(\lambda_{\text{pump}})$ は励起光に対するホトダイオードの感度を示す．次に，蛍光発光のホトダイオード電流値 I_{lumi} [A] と蛍光発光光子数 N_{lumi} [s^{-1}] の関係を次式に示す．

$$\begin{aligned} I_{\text{lumi}} &= \int_{\lambda_{\text{min}}}^{\lambda_{\text{max}}} eQE(\lambda) N(\lambda) d\lambda \\ &= \int_{\lambda_{\text{min}}}^{\lambda_{\text{max}}} eQE(\lambda) SP(\lambda) \cdot N_{\text{lumi}} d\lambda \\ &= e N_{\text{lumi}} \int_{\lambda_{\text{min}}}^{\lambda_{\text{max}}} QE(\lambda) SP(\lambda) d\lambda \quad (2) \end{aligned}$$

ここで， λ_{max} 及び λ_{min} はそれぞれ蛍光発光スペクトルの長波長端及び短波長端を示す．また， $SP(\lambda)$ は蛍光発光スペクトル強度であり，次のように規格化する．

$$\int_{-\infty}^{\infty} SP(\lambda) d\lambda = 1 \quad (3)$$

式 (1) 及び式 (2) より, 量子効率 η を求めた.

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{N_{\text{lumi}}}{N_{\text{pump}}} \\ &= \frac{\frac{I_{\text{lumi}}}{e \int_{\lambda_{\text{min}}}^{\lambda_{\text{max}}} QE(\lambda) SP(\lambda) d\lambda}}{\frac{I_{\text{pump}}}{e QE(\lambda_{\text{pump}})}} \\ &= \frac{I_{\text{lumi}}}{I_{\text{pump}}} \frac{QE(\lambda_{\text{pump}})}{\int_{\lambda_{\text{min}}}^{\lambda_{\text{max}}} QE(\lambda) SP(\lambda) d\lambda} \end{aligned} \quad (4)$$

この式を用いて, 9 次高調波 (@117 nm) から 35 次高調波 (@30 nm) に相当する VUV/XUV 光を蛍光体に照射したときの裏面方向への単位立体角当りの量子効率を求めた. 量子効率の波長依存性を図 4 に示す. 蛍光発光の量子効率は, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ の方が $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ より約 2 倍高くなることが分かった.

この量子効率の結果と P. Gibbon の式 [20] より求められる高次高調波の光量から蛍光発光量を見積もった. ここで, UVSOR では周波数 90.1 MHz, パルス幅 400 ps の励起光を照射しており, 蛍光体の発光寿命 [31], [32] に比べて周期が非常に短い. 高次高調波は 1 パルスで得られるため, このときの蛍光発光量は UVSOR 実験における 1 パルス当りの蛍光発光量から校正して求めた. 式 (5) に P. Gibbon の式を示す.

$$\eta_n \sim 9 \times 10^{-5} \left(\frac{I\lambda^2}{10^{18} [\text{Wcm}^{-2}\mu\text{m}^{-2}]} \right)^2 \left(\frac{n}{10} \right)^{-5} \quad (5)$$

この式は, レーザと固体ターゲットとの相互作用によ

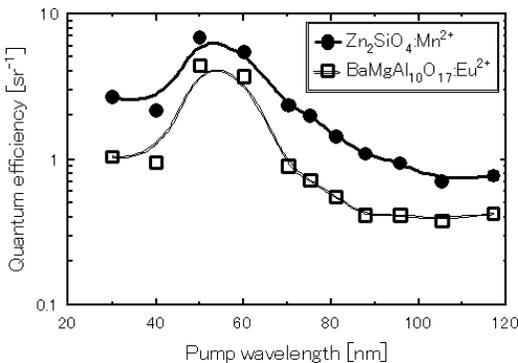


図 4 VUV/XUV 領域における蛍光発光量子効率の励起波長依存性

Fig. 4 Dependences of photoluminescent quantum efficiency on pump wavelength in VUV/XUV region.

り発生する高次高調波の変換効率を示しており, 実験結果を PIC シミュレーションで検証したものである. η_n は n 次高調波の変換効率, I はレーザー強度, λ はレーザー波長 (@1053 nm) を表している. レーザエネルギー E [J] 及び高調波変換効率より励起光量 (光子数) が求まり, 式 (4) 及び式 (5) より蛍光発光量 (光子数) が見積もられる (式 (6)). 蛍光発光の減衰を指数関数で近似し, 蛍光発光量が 1/100 に減衰するまでの時間 τ_{lumi} を, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ では約 40 ms [31], $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ では約 0.1 ms [32] とした. 実際は, レーザ条件によって決まる η_n に加え, 光計測条件 (受光立体角, 光学的損失など) を考慮する必要がある.

$$\begin{aligned} N_{\text{lumi}0} &= \int_0^\infty N_{\text{lumi}}(\lambda) e^{-\frac{1}{\tau_{\text{lumi}}}t} dt \\ &= \eta \int N_{\text{pump}} dt = \eta \left(\frac{\eta_n E}{h\nu_n} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

蛍光発光を一般的な可視用 CCD カメラで計測するとき, 発光量を光子数で表すよりも照度 L_x (単位: lx = lm/m²) の方が扱いやすい. 照度は次式で表される.

$$L_x = \frac{683}{S} \int_{\lambda_{\text{min}}}^{\lambda_{\text{max}}} \Phi_{\text{lumi}}(\lambda) \times V(\lambda) d\lambda \quad (7)$$

ここで, S は照射面積, 683 (単位: lm/W) は最大視感効果度を示す定数である. $\Phi_{\text{lumi}}(\lambda)$ は波長 λ の光放射束 (単位時間当りの光量: W) であり,

$$\Phi_{\text{lumi}}(\lambda) = \frac{N_{\text{lumi}0} SP(\lambda) \cdot h\nu(\lambda)}{\tau_{\text{lumi}}} \quad (8)$$

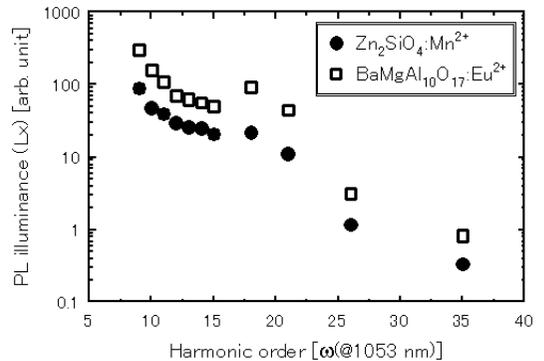


図 5 高次高調波励起による相対蛍光発光照度

Fig. 5 Relative photoluminescent (PL) illuminance excited by high-order harmonics.

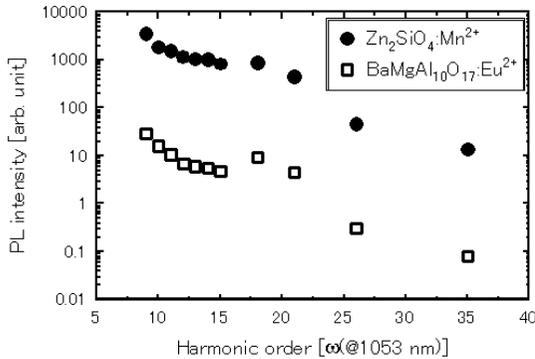


図 6 高次高調波励起による相対蛍光発光量
Fig. 6 Relative photoluminescent (PL) intensity excited by high-order harmonics.

で表される。 $V(\lambda)$ は標準視準感度係数であり、波長 555 nm を最大 (1) とする正規分布関数で表される。式 (8) を式 (7) に代入することによって求めた高調波励起による相対蛍光発光照度を図 5 に示す。この図から、BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ の方が Zn₂SiO₄:Mn²⁺ より約 3 倍の照度を得られることが分かった。

これに対して、蛍光発光時間 (τ_{lumi}) を考慮することで求めた相対的な蛍光発光量を図 6 に示す。CCD カメラのシャッター時間が蛍光発光寿命より長ければ、Zn₂SiO₄:Mn²⁺ の方が BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ より約 100 倍の光量を得られることが見積もられた。

4. む す び

PDP 用蛍光体を VUV/XUV 領域の光で励起したときの蛍光発光特性について評価した。

蛍光体を VUV/XUV 光のイメージング素子として考えたとき、その蛍光発光像は、用いたピンホール像に対して Zn₂SiO₄:Mn²⁺ (1.8 mg/cm²) を用いることで 1.5 倍、BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ (1.5 mg/cm²) を用いることで 3 倍にまで広がることが明らかとなった。Zn₂SiO₄:Mn²⁺ (1.8 mg/cm²) を用いて 12 μm のにじみで VUV/XUV 光をイメージングできることが分かった。蛍光発光量は、励起光量が約 5×10^{13} 個/s/cm² 以上になると線形な増加を示すことが分かった。この線形領域において、蛍光体を VUV/XUV 光の光量計測素子とした場合、蛍光発光量を 1% の精度で計測することで Zn₂SiO₄:Mn²⁺ では 0.54%、BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ では 0.52% の精度で励起光量を求めることができると考えられる。

30 ~ 117 nm の励起波長域における蛍光発光の量子

効率、Zn₂SiO₄:Mn²⁺ の方が BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ より約 2 倍高くなることが分かった。蛍光発光の照度としては、BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ の方が Zn₂SiO₄:Mn²⁺ より約 3 倍多くなることが予想された。一方、蛍光発光量としては、Zn₂SiO₄:Mn²⁺ の方が BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ より約 100 倍多くなると見積もられた。

謝辞 本実験は自然科学研究機構分子科学研究所極端紫外光実験施設 (UVSOR) において行われた。本研究の実施にあたり、御指導及び御助力を賜りました繁政英治准教授、蓮本正美氏、中村永研氏に感謝の意を表します。実験結果を考察するにあたり、御討論及び御助言賜りました大阪市立工業研究所の松川公洋博士、渡瀬星児博士に厚く感謝致します。

文 献

- [1] D. Strickland and G. Mourou, "Compression of amplified chirped optical pulses," *Opt. Commun.*, vol.56, pp.219-221, 1985.
- [2] M.D. Perry, D. Pennington, B.C. Stuart, G. Tietbohl, J.A. Britten, C. Brown, S. Herman, B. Golick, M. Kartz, J. Miller, H.T. Powell, M. Vergino, and V. Yanovsky, "Petawatt laser pulses," *Opt. Lett.*, vol.24, pp.160-162, 1999.
- [3] K. Yamakawa, M. Aoyama, S. Matsuoka, T. Kase, Y. Akahane, and H. Takuma, "100-TW sub-20-fs Ti:sapphire laser system operating at a 10-Hz repetition rate," *Opt. Lett.*, vol.23, pp.1468-1470, 1998.
- [4] D. von der Linde, T. Engers, G. Jenke, P. Agostini, G. Grillon, E. Nibbering, A. Mysyrowicz, and A. Antonetti, "Generation of high-order harmonics from solid surfaces by intense femtosecond laser pulses," *Phys. Rev. A*, vol.52, pp.R25-R27, 1995.
- [5] D. von der Linde, "Generation of high order optical harmonics from solid surfaces," *Appl. Phys. B*, vol.63, pp.499-506, 1996.
- [6] S. Banerjee, A.R. Valenzuela, R.C. Shah, A. Maksimchuk, and D. Umstadter, "High harmonic generation in relativistic laser-plasma interaction," *Physics of Plasmas*, vol.9, pp.2393-2398, 2002.
- [7] U. Teubner, K. Eidmann, U. Wagner, U. Andiel, F. Pisani, G.D. Tsakiris, K. Witte, J. Meyer-ter-Vehn, T. Schlege, and E. Forster, "Harmonic emission from the rear side of thin overdense foils irradiated with intense ultrashort laser pulses," *Phys. Rev. Lett.*, vol.92, p.185001, 2004.
- [8] J.J. Macklin, J.D. Kmetec, and C.L. Gordon, III, "High-order harmonic generation using intense femtosecond pulses," *Phys. Rev. Lett.*, vol.70, pp.766-769, 1993.
- [9] Ch. Spielmann, N.H. Burnett, S. Sartania, R. Koppitsch, M. Schnurer, C. Kan, M. Lenzner, P.

- Wobrowschek, and F. Krausz, "Generation of coherent x-rays in the water window using 5-femtosecond laser pulses," *Science*, vol.278, pp.661-664, 1997.
- [10] E.A. Gibson, A. Paul, N. Wagner, R. Tobey, D. Gaudiosi, S. Backus, I.P. Christov, A. Aquila, E.M. Gullikson, D.T. Attwood, M.M. Murnane, and H.C. Kapteyn, "Coherent soft x-ray generation in the water window with quasi-phase matching," *Science*, vol.302, pp.95-98, 2003.
- [11] M. Tabak, J. Hammer, M.E. Glisky, W.L. Kruer, W.C. Wilks, and R.J. Mason, "Ignition and high gain with ultrapowerful lasers," *Physics of Plasmas*, vol.1, pp.1626-1634, 1994.
- [12] W.E. Gordon, "Incoherent scattering of radio waves by free electrons with applications to space exploration by radar," *Proc. IRE*, vol.46, pp.1824-1829, 1958.
- [13] T. Laaspere, "On the effect of a magnetic field on the spectrum of incoherent scattering," *J. Geophysical Research*, vol.65, pp.3955-3959, 1960.
- [14] D.E. Evans and P.G. Carolan, "Measurement of magnetic field in a laboratory plasma by Thomson scattering of laser light," *Phys. Rev. Lett.*, vol.25, pp.1605-1608, 1970.
- [15] K. Krushelnick, I. Watts, M. Tatarakis, A. Gopal, U. Wagner, F.N. Beg, E.L. Clark, R.J. Clarke, A.E. Dangor, P.A. Norreys, M.S. Wei, and M. Zepf, "Using self-generated harmonics as a diagnostic of high intensity laser-produced plasmas," *Plasma Physics and Controlled Fusion*, vol.44, pp.B233-B245, 2002.
- [16] A.S. Sandhu, A.K. Dharmadhikari, P.P. Rajeev, G.R. Kumar, S. Sengupta, A. Das, and P.K. Kaw, "Laser-generated ultrashort multimegagauss magnetic pulses in plasmas," *Phys. Rev. Lett.*, vol.89, p.225002, 2002.
- [17] A. Pukhov and J. Meyer-ter-Vehn, "Relativistic magnetic self-channeling of light in near-critical plasma: Three-dimensional particle-in-cell simulation," *Phys. Rev. Lett.*, vol.76, pp.3975-3798, 1996.
- [18] F.A. Bibi, J.P. Matte, and J.C. Kieffer, "Fokker-Planck simulations of hot electron transport in solid density plasma," *Laser and Particle Beams*, vol.22, pp.97-102, 2004.
- [19] T. Matsumoto, T. Taguchi, and K. Mima, "Simulation of the nonlinear evolution of large scale relativistic electron flow in dense plasmas," *Phys. Plasma*, vol.13, p.052701, 2006.
- [20] P. Gibbon, "Harmonic generation by femtosecond laser-solid interaction: A coherent "water-window" light source?," *Phys. Rev. Lett.*, vol.76, pp.50-53, 1996.
- [21] T.J.M. Boyd and R. Ondarza-Rovira, "Plasma modulation of harmonic emission spectra from laser-plasma interactions," *Phys. Rev. Lett.*, vol.98, p.105001, 2007.
- [22] J.K. Berkowitz and J.A. Olsen, "Investigation of luminescent materials under ultraviolet excitation energies from 5 to 25 eV," *J. Luminescence*, vol.50, pp.111-121, 1991.
- [23] T. Justel, H. Lade, W. Mayr, A. Meijerink, and D.U. Wiechert, "Thermoluminescence spectroscopy of Eu^{2+} and Mn^{2+} doped $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$," *J. Luminescence*, vol.101, pp.195-210, 2003.
- [24] E. van der Kolk, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, H. Bechtel, T. Justel, H. Nikol, C.R. Ronda, and D.U. Wiechert, "Optimised co-activated willemite phosphors for application in plasma display panels," *J. Luminescence*, vol.87-89, pp.1246-1249, 2000.
- [25] C. Barthou, J. Benoit, P. Benalloul, and A. Morell, "Mn concentration effect on the optical properties of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ phosphors," *J. Electrochemical Society*, vol.141, pp.524-528, 1994.
- [26] A. Morell and N. El Khiati, "Green phosphors for large plasma TV screens," *J. Electrochemical Society*, vol.140, pp.2019-2022, 1993.
- [27] Z.T. Kang, Y. Liu, B.K. Wagner, R. Gilstrap, M. Liu, and C.J. Summers, "Luminescence properties of Mn^{2+} doped Zn_2SiO_4 phosphor films synthesized by combustion CVD," *J. Luminescence*, vol.121, pp.595-600, 2006.
- [28] M. Astier, E. Garbowski, and M. Primet, " $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ as host matrix for Mn in the catalytic combustion of methane," *Catalysis Letters*, vol.95, pp.31-37, 2004.
- [29] H.K. Jung, D.W. Lee, K.Y. Jung, and J.H. Boo, "Fabrication of dense $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{+2}$ phosphor particles by spray pyrolysis," *J. Alloys and Compounds*, vol.390, pp.189-193, 2005.
- [30] E.R. Ilmas and T.I. Savikhina, "Investigation of luminescence excitation processes in some oxygen-dominated compounds by 3 to 21 eV photons," *J. Luminescence*, vol.1-2, pp.702-715, 1970.
- [31] J. Lin, D.U. Sanger, M. Mennig, and K. Barner, "Sol-gel deposition and characterization of Mn^{2+} -doped silicate phosphor films," *Thin Solid Films*, vol.360, pp.39-45, 2000.
- [32] K.B. Kim, Y.I. Kim, H.G. Chun, T.Y. Cho, J.S. Jung, and J.G. Kang, "Structural and optical properties of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor," *Chemistry of Materials*, vol.14, pp.5045-5052, 2002.

(平成 19 年 8 月 2 日受付, 10 月 23 日再受付)



山本 雅史

平 18 大阪大学大学院工学研究科電気電子情報卒。現在、金沢工業大学工学研究科博士後期課程在学中。主として環境負荷/コスト低減に向けたイオン注入レジストの除去技術、またイオン注入レジストの解明に関する研究に従事。



羽原 英明

平 7 阪大・理・物理卒。平 12 同大学院理学研究科博士課程了。理博。同年 4 月ドイツ・マックスプランク量子研究所博士研究員、平 13 年 7 月英国ラザフォードアップルトン研究所博士研究員。平 16 年 9 月より大阪大学大学院工学研究科助手となり現在に至る（現在助教）。レーザ核融合における高速点火基礎研究に従事し、高強度レーザによる電子、イオン加速、それら高エネルギー密度粒子の高密度プラズマ中でのエネルギー輸送の研究及び CPA 法による高強度レーザの開発に従事。米国内物理学会、プラズマ・核融合学会及びレーザー学会各会員。



堀邊 英夫（正員）

1985 京大・工・合成化学卒。同年、三菱電機（株）材料研究所（現先端技術総合研究所）入社。研究員、主任研究員、主席研究員。1997 博士（工学）（大阪大学）。2003 国立高知工業高等専門学校物質工学科助教授。2004 平成 16 年度 NEDO 産業技術研究助成事業（環境分野）採択。2004 高知大学医学部医学科非常勤講師兼任。2007 金沢工業大学環境・建築学部環境化学科、ものづくり研究所兼任教授。大阪大学招聘教授兼任。専門は高分子材料化学（特にレジスト）。



田中 和夫

昭 57 年 5 月米国ロチェスター大学大学院博士課程了。昭 58 年 3 月大阪大学大学院工学研究科電気工学専攻後期課程退学（単位修得）。昭 58 年 10 月同上。同年 4 月米国ロチェスター大学レーザエネルギー研究所研究員（昭 59 年 5 月まで）。昭 59 年 6 月大阪大学助手（工学部）。平元 5 月大阪大学講師（工学部）。平 3 年 8 月大阪大学助教授（工学部）。平 10 年 4 月大阪大学助教授（大学院工学研究科）。平 13 年 12 月大阪大学教授（大学院工学研究科）。



草野 英二

昭 58 神戸大学大学院工学研究科工業化学専攻了。昭 58 日本板硝子（株）入社。この間、昭 61 年 8 月～昭 63 年 3 月米国イリノイ大学研究員。平 7 年 3 月同社を退社。平 7 年 4 月金沢工業大学工学部物質応用工学科助教授。平 13 年 4 月金沢工業大学工学部先端材料工学科教授、兼高度材料科学研究開発センター教授。平 18 年 4 月金沢工業大学環境・建築学部環境化学科教授、兼高度材料科学研究開発センター教授。専門は無機物質化学。