# X線自由電子レーザー励起内殻電子励起レーザーにおけるスペクトル制御の研究

1533086 舛谷立春 主任指導教員:米田仁紀 指導教員:白川晃

### 1. 序論

近年、自由電子レーザー技術の発達により X 線自 由電子レーザー (XFEL)[1,2] が開発され、実用化され た。これはオングストロームの短波長でフェムト秒領 域の長短パルスを実現する新しい高輝度光源である。 国内においても SACLA(SPring-8 Angstrom Compact Free Electron Laser) が兵庫県の大型放射光施設である SPring-8 に併設する形で整備され、これは世界でも米 国 LCLS(Linac Coherent Light Source) についで世界で 2 施設目の X 線自由電子レーザー施設である。

XFEL の開発により従来の光源では困難であった 真空紫外~硬 X 線領域をカバーするコヒーレンス性 の高い短パルス光を利用できるようになった。また我 が国の XFEL は 10keV までの X 線で 10<sup>20</sup>W/cm<sup>2</sup> の 強度を達成しており、10keV で GW を超えるハード X 線で内殻電子を直接光励起することが可能になっ た。この中で、内殻電子励起 X 線レーザーは、高効 率、狭帯域、超短パルス、フルコヒーレンスなどの特 徴をもつことが期待されている。またアンジュレータ ーの細かな制御によって独立に X 線発生条件を変え られることを利用し、2 色のパルスを発生が実現でき るようにもなってきた。[5]これらを用い、金属銅を励 起媒質とした内殻電子励起 X 線レーザーにおいては 1.7eV にスペクトル狭窄化されたレーザー光[4] が確 認されている。このような制御性の高いX線レーザ ーは、これまで行えなかった1 Å領域のハードX 線 でも非線形光学、量子光学的な実験を可能し、その応 用にも期待できるようになってきている。

本研究では、従来の可視~近赤外域のレーザーで行われているレーザーのスペクトル制御技術をハード X線レーザーの領域で行おうとしたものである。本研究ではターゲット構造、物質状態などを利用してより 制御された形で実現させ、その鍵となる物理過程を明らかにしようとするものである。

## 2. 発振原理

Ka レーザーは、XFEL により原子の最内殻の K 殻電 子を1つ選択励起し、その空孔に L 殻からの電子が 緩和遷移する際の 2p-1s 発光遷移を利用している。 (図 1)

この光励起過程は、下準位である L 殻電子の空孔状 態が初期には存在しないので、反転分布ができやすい。 レーザーの閾値は、その波長での L 殻電子の吸収を 超える利得が起きる強度になる。

これまでの研究で、その発振スペクトルに関して重

要な見地が得られていた。それは、励起強度が上がり 隣接原子がイオン化された影響がこれから発光する 原子のエネルギー準位に及ぶことである。なおかつこ の相互作用は、3d 電子が関与していることが明らか になってきた。本研究では、この相互作用を利用して、 発光原子状態の隣接原子との関係を変化させたり、特 異な結晶構造を取って、特定波長での発振やスペクト ル制御できるX線レーザーを構築する。





## 3. XFEL 励起 Ka レーザーのスペクトル制御

#### 3.1 実験構成

本研究では、図2のように XFEL 施設 SACLA にお いて、50 nm 集光装置を利用して高強度 X 線場を生 成させ、その集光部にターゲット物質を置くことで、 そのレーザー発振特性を測定している。ターゲット元 素として銅を選択し、構造、結晶状態の異なるターゲ ットを製作し、発振実験を行った。またシード化され た XFEL 励起 Ka 線レーザーでは、良質なコヒーレ ント X 線を生み出しやすく、レーザーの発振励起強 度が下げられることから、 8 keV (シード) と 9 keV (励起)の2 色の状態で XFEL を動作させたものも 利用した。



図 2. 2 色での XFEL 励起 Ka レーザー発振

#### 3.2 レーザー媒質

実験においては銅を使用した内閣励起 X 線レーザ ーのスペクトル制御を目的とした。そのため銅だけ ではなく、複合銅材料や銅の表面構造、配置によっ てスペクトル制御が可能かを調べるために複数のタ ーゲットを作成した。

# 3.3 ターゲット選択・製作

本実験で行ったターゲットを表1にまとめてある。 表1. ターゲットパラメータ

ターゲット	物性	原子間距離[pm]	厚さ[µm]
銅	金属	242	20
酸化銅	誘電体	374	100
硫酸銅	誘電体	縦:1068 横:630	100
表面ナノ構造			20
MOPA 構造			Cu: 10 Al: 17

それぞれのターゲットは、励起レーザーの吸収長程 度に薄膜化することが必要になる。金属の場合には、 コーティングもしくは展性を利用した薄膜化で対応 できるが、結晶型や誘電体の場合には、その手法がと れないために、結晶成長や粉体圧縮と研磨を合わせて 試料作製を行った。それぞれのターゲットにおける作 成方法を以下に示す。

## ・酸化銅

酸化銅は銅と違い誘電体で、その原子間距離は異なっているターゲットの1つとして選択した。ターゲットは酸化銅の粉末をすり鉢を利用して48~72時間粉砕することでナノサイズにし、それをFTIRで用いるハンドプレスで圧縮、その後さらに手製のステンレスフランジと高テンションボルト、トルクテンチを用いさらに圧縮することで一様なサブ100 µ mの腹を作成した。圧縮された酸化銅は今回使用する8~ 9keVの波長領域において吸収がほとんどない75 µ mのカプトンフィルムの上に接着し使用した。



図3.酸化銅ターゲットとその断面構造

#### ・硫酸銅

硫酸銅五水和物は誘電体で、その原子間距離も純 銅に比べとても約5倍大きい。作製法としては硫酸 銅結晶を成長させ、カッティング、ガラスに蜜蝋で接 着し細かな研磨シートにより研磨、その後X線に対し 吸収の少ない窒化ボロン(BN)ボードに接着すると いうものである。問題点として、100nm 程度まで研磨 しなければならないため研磨中にターゲットに亀裂 が発生してしまうことや研磨の工程を行う前後で蜜 蝋のつけ外しに熱を加えるため硫酸銅五水和物の水 分が飛んでしまうということがあげられる。また資料 が水溶性なため水が使えない。しかしいくつかの加工 プロセスの最適化により複数のターゲットを作成し その中で状態の良いものを選択することで高質なタ ーゲットを作成することに成功した。



図 4. 結晶化による硫酸銅ターゲットとその断面構 造

・表面ナノ構造体

20 µ m の銅フィルムに超短パルス光を当てる ことで銅表面にスリット上のナノサイズの周期構造 体を成形させた。これは適切な条件下でターゲットに 超短パルス光を照射することでターゲット表面の電 子が運動し、それにより周期的な凹凸をもった微細構 造が生成されることを利用したもので、使用する超短 パルスの波長に依存し生成されるため本実験におい ては400nm,800nm の二種類の波長を使用した時のタ ーゲットを使用した。

作成された表面ナノ構造体の表面構造を図に示す。



図 5.表面ナノ構造体の SEM 画像

# ・MOPA 構造体

励起媒質である銅を物理的に話すことで自己増 幅が図れないか、また波長のブロードニングを制御で きないかを考え 8~9keV において吸収がほぼなく、 安価なアルミニウム(Al) と銅を真空蒸着により積層 していくことで様々なパターンの MOPA 構造体を作 成した。



図 6. MOPA ターゲットとその断面構造

## 3.4 複合銅材料赤方シフト制御

先行研究において高強度励起によって Ka レーザ ーが発振された際、そのスペクトルが長波長側へシ フトし、広がる赤方シフトがみられた。この現象は Ne ガスを使用した内殻励起 X 線においては確認で きない現象であるため、固体励起媒質である銅にお ける励起原子の在り方に原因があると考えた。

これは銅を励起媒質として選んだ場合、励起以前 の電子構造は3d電子までがほぼ閉殻になった状態 になっている。しかし励起強度が増加し隣接原子が イオン化されると非励起状態にあった銅原子の3d 電子もイオン化されるようになる。このことが1s-2pという内側の電子遷移でありながら、エネルギー に準位に変調がかかる。つまり、隣接原子の影響を 受けにくいような構造を持つ同複合材料を励起媒質 に選択することで、強励起でもスペクトルの変化が 少ないX線レーザーを発振させることが可能になる と考えられる。

そのため銅だけでなく物性や銅原子間距離の異な る酸化銅、硫酸銅五水和物をターゲットとし強度を 増加させた際のスペクトル変化を測定した。それぞ れの原子配列を図7に示す。

またシード化された XFEL 励起 Ka 線レーザーで は、良質なコヒーレント X 線を生み出しやすく、レ ーザーの発振励起強度が下げられることから、アン ジュレーターを調整し 8 keV (シード) と 9 keV

(励起)の2色の状態でXFELを動作させたものも利用した。



#### ・XFEL 出力

XFEL の出力は図 8 のように 1 ショットごとに異 なる。そのため強度を 3 段階に分けそれぞれの強度に 対して積算したものの平均を出力することでスペク トルの変化を確認した。



図 8. XFEL 強度

 ・物性と原子間距離によるスペクトル特性 それぞれのターゲットにおいて強度別の出力スペクトル形状を示す。



図 9. 赤方シフトスペクトル制御

酸化銅ターゲットにおいては低強度励起の場合には Ka1 のみにピークを持ち、そのスペクトル幅は狭い ものとなっている。これは銅ターゲットにおいても同 様のスペクトル系がみられる。また励起強度が増加す るごとに長波長側へスペクトルが広がっていくこと は銅ターゲットと同様であり、銅ターゲットよりも1 割程度の広がりの抑制は確認できたが赤方シフトを 抑えることはできていない。

硫酸銅五水和物ターゲットにおいては低強度励起 においては銅ターゲットと同様にスペクトルは Ka1 にのみ存在し、そのスペクトル幅は狭い。しかし硫酸 銅五水和物ターゲットにおいては励起強度を増加さ せた際に長波長側へのスペクトル変化が見られなく、 そのスペクトル幅も狭いままであった。

銅と酸化銅の異なる点は物性が金属であるか誘電 体であるかである。しかし実験結果からこの差異によ るスペクトル形状の大きな変化は確認できなかった ことにより銅における赤方シフトはターゲットの物 性には起因しないと考えられる。また銅と硫酸銅五水 和物の異なる点は物性及び原子間距離が大きく異な ることである。

このことから銅原子を使用した X 線励起レーザー においては銅の原子間距離をはなし、励起された際の 銅原子同士の影響を抑えることによって長波長側へ のスペクトル広がりである赤方シフトを抑えること ができることが示唆される。

#### 3.5 MOPA 構造によるスペクトル広帯域化

銅ターゲットを励起する際は励起光である XFEL の集光場所がターゲット内部に来るようにターゲッ ト位置を調整し、レーザー発振を行っている。また前 述したようにその際の励起強度によって赤方シフト が起こる。

そこで励起媒質である銅ターゲットをアルミニウ ムによって物理的に距離をとることによって前部と 後部における銅に対する集光径を変化させることが できる。これにより励起強度に依存する赤方シフトの 影響はそれぞれでことなり、集光径が大きく励起強度 が小さい前部では狭いスペクトルが発生し、集光径が 小さく強度が強い後部では赤方シフトの影響でブロ ードなスペクトルが発生する。励起媒質内にこのよう な状態を作り上げることにより前部で発生した狭い スペクトルが後部へ入ることで、後部で発生した幅の 広いスペクトルによってブロードニングができない かと予測した。





また集光点をずらした後方でも励起が起きる強度 であることが重要なので XFEL の強度が十分にとれ るようにアンジュレーターのセットアップは 9keV の みを発生させる1色のセットアップで行った。

## ・スペクトル特性

得られたスペクトル形状は以下のようになった。



図 11. MOPA 構造におけるスペクトル

MOPA 構造ターゲットにおけるスペクトルを上部、 中部、下部においてそれぞれスペクトル形状を得た。 このとき上部、下部においてはスペクトルピークは一 致し、そのスオペクトル幅は通常の銅ターゲットにお けるスペクトル幅と比べても狭いものになっている。

これは MOPA ターゲットにおける前部にある銅よ り発生したレーザーが後部にある銅により増幅され たため実効的な励起吸収長が長くなるため、利得のあ る領域長が長くなり発散角が狭くなるためである。

したがって通常の MOPA 構造において集光点をタ ーゲット中心にした場合はスペクトル形状が狭窄化 されたものが発生する。しかし中央のスペクトルは逆 にスペクトル幅が広がっている。これは前部で増幅さ れたレーザーが後方で強励起によって発生した赤方 シフトにより広がったスペクトルにより増幅された ためである。

これより MOPA 構造のように励起媒質である銅を 物理的に離すことで前部で発生した幅の狭いスペク トルのテール部分が後部で広がり増幅したと考える ことができる。このとき発生した幅の広いスペクトル は前節で触れたような赤方シフトと大きく異なり、前 節で確認できた赤方シフトによるスペクトルは同一 の光によるものかは判断できないが、この構造のよう に前段の光を後段で増幅することは単一の光による スペクトルであると考えられる。

このように前段で整ったペクトルを発生させ、さら にそのスペクトル幅を赤方シフトを利用することで 広帯域のスペクトルを発生させることが可能である ことが確認できた。

## 3.6 銅表面構造体によるスペクトルゲイン制御

励起媒質である銅の表面に超短パルス光を照射す ることによって凹凸を持つナノ構造体を作ることで それぞれの表面において発生するレーザーが互いに 干渉することを狙った。ナノ構造は照射する超短パル スの周波数に依存してその溝幅を変化させるが、波長 が短波長側に変化すると加工におけるレーザー強度 が減少してしまいナノ構造の均一性が崩れてしまう 症状がみられた。

そのため周期構造がしっかりと SEM で測定するこ とができる波長 600nm の際に加工した nano 構造表面 体ターゲットでスペクトルを確認した。このときの幅 は 500nm 間隔で溝が周期的に作られており、SACLA の二段階集光システムによりターゲットに照射され る集光点は 60~00nm 程度であるため複数の溝を跨い でレーザー発振することはない。

このときそれぞれで発生するパルスが高いコヒー レント性を持っていることが重要であり、コヒーレン ト性が不十分であるとそれぞれのパルスは干渉せず 通常の銅のスペクトルと同様のものが得られると考 えられる。また XFEL のセットアップとしてはシード 光である 8keV と励起光である 9keV の2 色のセット アップでおこなった。

## ・スペクトル特性

得られたスペクトル形状は以下のようになった。



図 12. 表面 nano 構造スペクトル

図 12 上図のスペクトルのように 90%を超えるビジ ビリティの高い干渉縞を持つスペクトルを得られた。 これは時間方向に二つのパルスが生成され、それが周 波数空間で干渉することでフリンジとして確認できたことを意味している。したがって異なる励起開始点を持つターゲットにおいて seeding をかけつつ発振を行うことで時間領域において干渉するダブルパルスを発生させることができることが確認できた。

また中でも図 12 下図のように全域に細かなフリン ジを持つスペクトルも観測された。このスペクトルに おける縞の PtoP は 0.59eV であり、全体の FWHM は 6eV であった。このようなスペクトル形状から 1fs 程 度のパルスが 10fs の時間差で発生していることがわ かる。このことから Ka レーザーにおいてフーリエ限 界パルスになっていることが示唆される。

## 3.7 硫酸銅による狭窄化

前述したように硫酸銅五水和物をターゲットとし て使用することで XFEL の強度に依存せずスペクト ルの狭窄化が可能であることが確認できた。またこの 効果を最大限に利用することができれば高強度かつ 線幅の狭いスペクトルが得られると予測した。



図 13.硫酸銅五水和物の配列構造[6]

硫酸銅五水和物の結晶配列構造は図13のようになっており、励起光の入射方向によって銅原子の距離が大きく異なることがわかる。発生するKa線は励起光と同一の方向に発生し、その際の波長エネルギーは8keVである。その波長は0.155nmでありターゲット中の銅原子間距離とKa線の波長のピークがちょうどー致する条件を探すことができれば各銅原子において最大効率でKa線を発生することができると考えた。

結晶化させた硫酸銅五水和物は並行四面体の形状 をしており上面に対し41度の角度で研磨することに よって銅原子間距離が発振波長の距離になるように ターゲットを作成する。このとき硫酸銅結晶の結晶角 が重要になってくるため結晶を切断する際に結晶上 下面にカラスプレートを接着し樹脂で硬化させたの ち設計した角度で切断することで研磨後の角度が41 度になるように作成した。

またアンジュレーターのセットアップとしては赤 方シフトが硫酸銅においては抑制できることが確認 できたので、XFELの強度を十分にとれるよう 9keV のみを発生させる 1 色のセットアップで行った。

・Bragg 反射型 Ka レーザーにおけるスペクトル特性 硫酸銅ターゲットに対しターゲットの設置角度を 変更しながらショットし、スペクトルを得た。次に複 数の硫酸銅ターゲットに対して得られたスペクトル を示す。



それぞれの結晶角の変更した際のスペクトル線幅 に一定の変化が見られない。しかしこれはそれぞれの サンプルにおいて結晶角が 41 度から多少のずれがあ ることによるものだと考えられる。

そのため角度が変化した際のFWHMの変化を注視 するといくつかのターゲットにおいて角度の変化に よって大きくFWHMが変化していることが確認でき た。このとき、それぞれの角度において得られたサイ ドバンドの見えない最小のスペクトルとそのFWHM を示す。



図 15. 結晶角変化による FWHM

それぞれのスペクトルが狭窄化するときの変化は 一様ではないが結晶角を 0.05~0.2[deg.]の範囲で変化 させることで最大で 20%程度の狭窄化が起こること が確認できた。またそれぞれのサンプルにおいて結晶 角の変化量とスペクトルが異なることに対しては今 回は励起照射後方軸に対して x 軸方向二のみ結晶角 変化をさせているため、それぞれの y 軸方向に対する 結晶角はそれぞれ異なっているということが考えら れる。しかしながらそのずれは微小であると考えられ るため、硫酸銅五水和ターゲットにおける結晶角とス ペクトルの狭窄化の関係は発生すると示唆される。

# 4. まとめと今後の展望

本実験では銅をターゲット原子としてその密度や 幾何学的な構造、結晶構造を変化させることで Ka レ ーザースペクトルの制御が可能であることが明らか になった。今後は定量的な解析を行い、最適な制御時 方法とその評価を行っていき、他のターゲットや条件 を変えることで様々なスペクトルの制御を行うこと を目標とする。

## 参考文献

[1] Emma, P. et al., Nature Photon. .4, 641-647 (2010)

[2] Ishikawa T. et al., Nature Photon. .6, 520 (2012)
[3] Physical review letters, vol.106, p.105504, (2011)
[4] Yoneda, H, et al., Nature (2015)

[5] Hara, T. et al. Nature Commun. 4, 2919 (2013)

[6] Ball-and-stick diagram of part of the crystal structure of copper(II) sulfate pen-tahydrate, CuSO45H2O. (2007) 92, 532545