

# 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) について世界で 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  $10^{20}\text{W}/\text{cm}^2$  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

K $\alpha$  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。

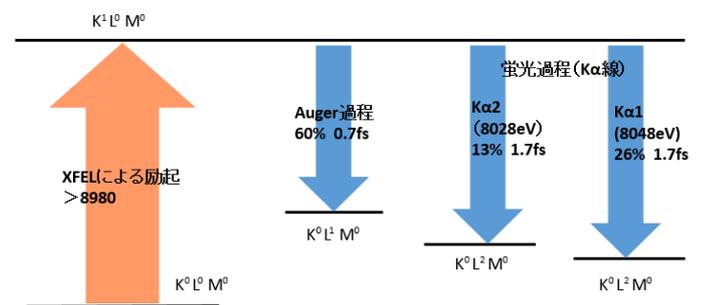


図 1. 内殻電子励起

## 3. XFEL 励起 K $\alpha$ 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 K $\alpha$  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。

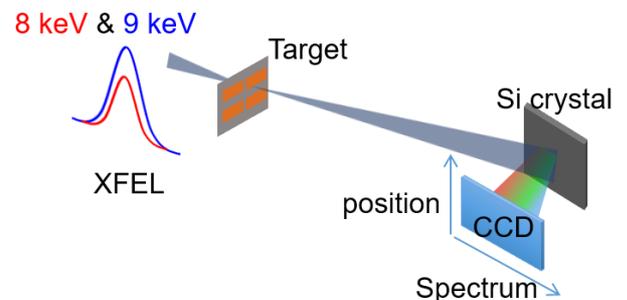


図 2. 2 色での XFEL 励起 K $\alpha$  レーザー発振

### 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 時間粉碎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 μm の膜を作成した。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 μm のカプトンフィルムの上に接着し使用した。

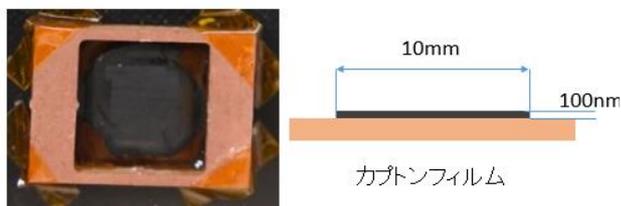


図 3. 酸化銅ターゲットとその断面構造

#### ・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てとても約 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。

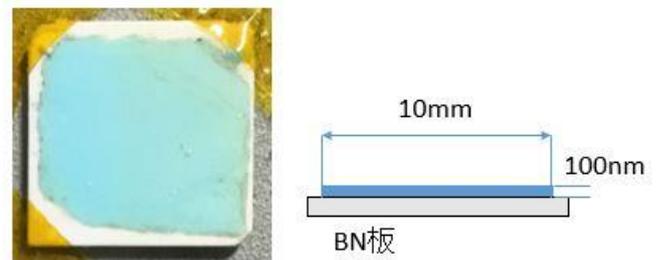


図 4. 結晶化による硫酸銅ターゲットとその断面構造

#### ・表面ナノ構造体

20 μm 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。

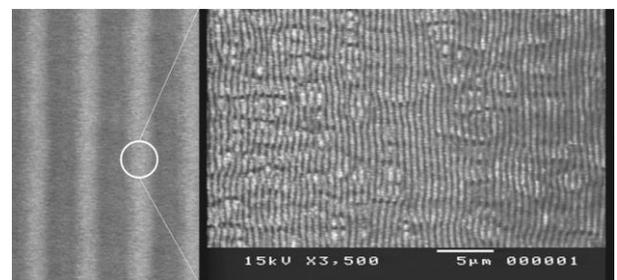


図 5. 表面ナノ構造体の SEM 画像

#### ・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。

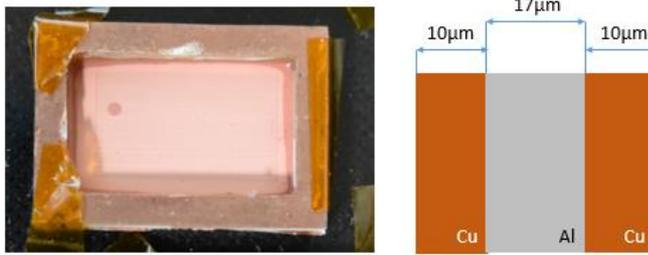


図 6. MOPA ターゲットとその断面構造

### 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 **K $\alpha$**  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 **K $\alpha$**  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。

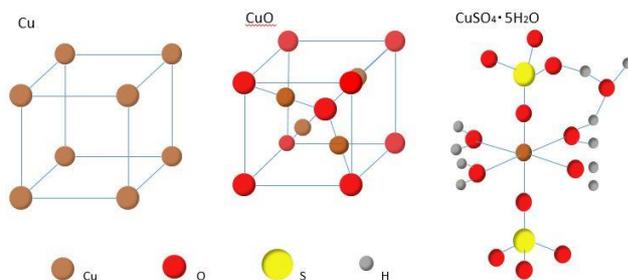


図 7. 複合銅ターゲットの原子配列

### ・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。

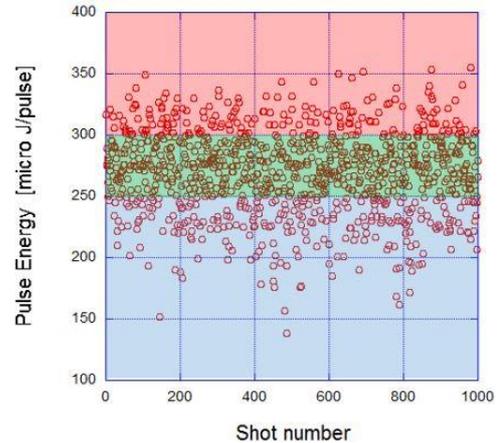


図 8. XFEL 強度

### ・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。

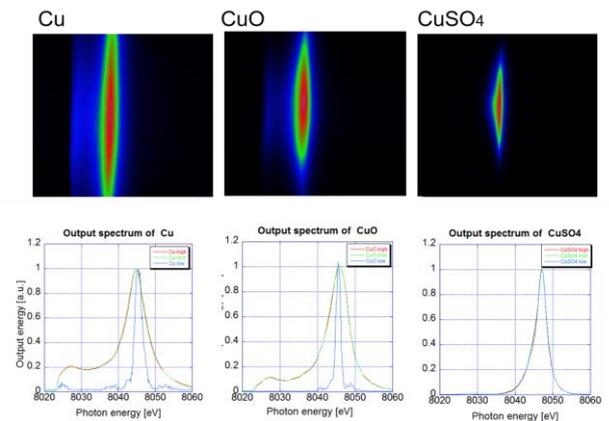


図 9. 赤方シフトスペクトル制御

酸化銅ターゲットにおいては低強度励起の場合には **K $\alpha$ 1** 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と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 **K $\alpha$ 1** 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。

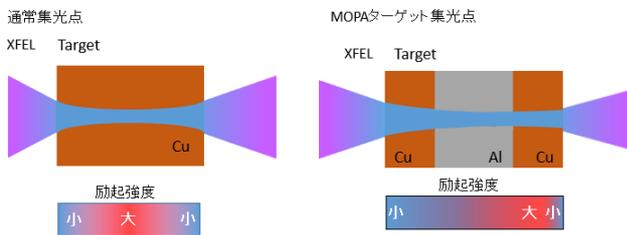


図 10. MOPA ターゲット内部の強度

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設定は 9keV のみを発生させる 1 色の設定で行った。

### ・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。

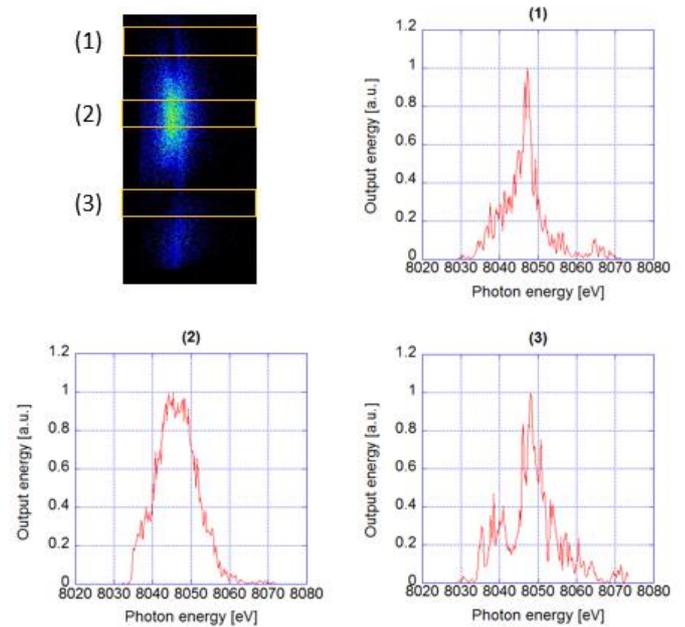


図 11. MOPA 構造におけるスペクトル

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ス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によって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。

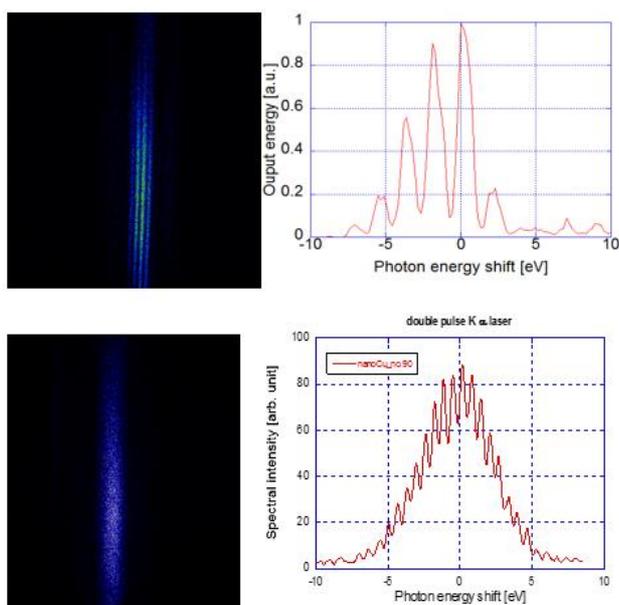


図 12. 表面 nano 構造スペクトル

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 硫酸銅による狭帯化

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帯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。

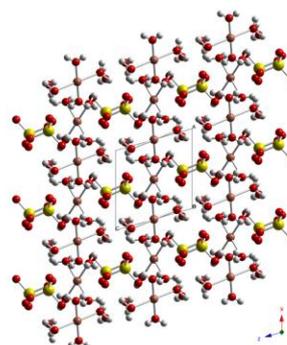


図 13.硫酸銅五水和物の配列構造[6]

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一致する条件を探る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設定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  $K\alpha$  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。

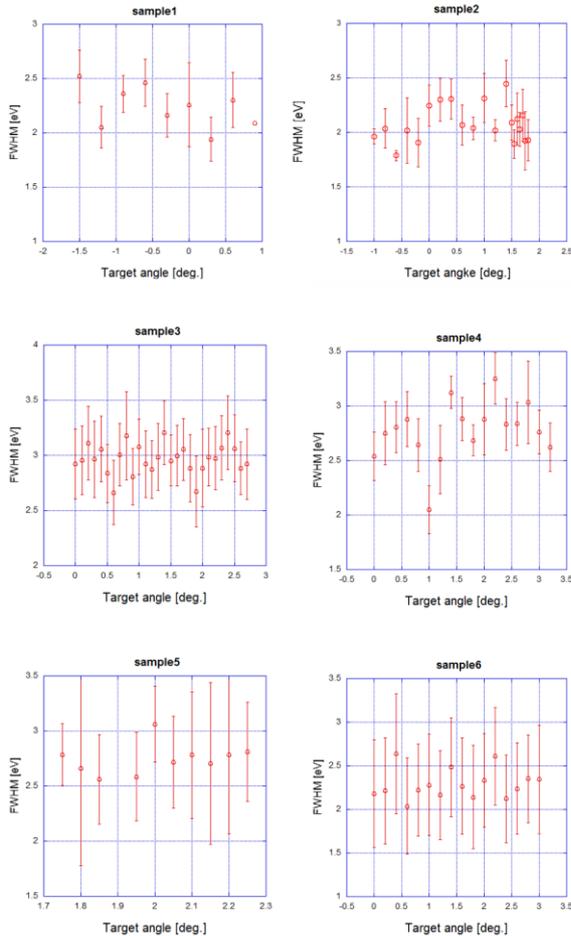


図 14 硫酸銅ターゲットによるスペクトル

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。

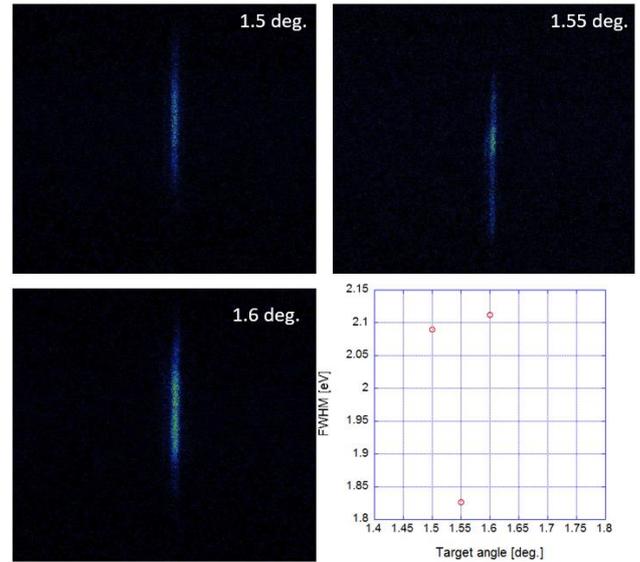


図 15. 結晶角変化による FWHM

それぞれのスペクトルが狭窄化するときの変化は一樣ではないが結晶角を  $0.05 \sim 0.2$  [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  $K\alpha$  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,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . (2007) 92, 532545