



EUV-FEL を用いた固体物質の非線形光学現象の研究

米田仁紀 電気通信大学レーザー新世代研究センター 〒182-8585 東京都調布市調布ヶ丘 1-5-1

要旨 極端紫外光領域での自由電子レーザーの発振は、これまで困難であった短波長領域で非線形光学の可能性を大きく広げることになった。ここでは、特に固体を初期状態として生成された高エネルギー状態で可能となった新しい非線形光学研究について紹介する。

1. はじめに

原理的に吸収がない媒質で発振できる自由電子レーザーは、通常の光学レーザー手法で発生しにくい極端紫外、X線領域でも波長可変、超短パルス性を持ち、高強度の光を発生できる。これにより、これまであまり開拓されていなかった極端紫外波長以下での非線形光学研究が大きく展開できるようになってきた。この波長領域でインコヒーレントな光から時間・空間コヒーレンスを制御したレーザー光になったことは、これまで赤外・可視・紫外光で行われてきた非線形光学の発展を考えれば、さらに多様な応用を生み出せることを意味している。特に金属の伝導帯のプラズマ周波数で決まる波長以下の光では、これまで可視・赤外では対象となりにくかった金属であっても、誘電体と同様に様々な共鳴を持つ媒体として使用することが可能になる。

一般に、この波長領域では、最外殻電子の分極から、内殻電子の励起・イオン化などが共鳴エネルギーの対象となる。(ここで取り扱う物質状態は平衡状態にあるものではないため、内殻の電子が励起、イオン化された場合に、いわゆる伝導帯に存在するのか、自由電子状態なのか、はたまたその状態間を行き来しているのか区別できない状態も取り扱っている。そのため、以下では内殻電子の励起・イオン化という言葉を使用している。) それまで、光学レーザーが対象としてきた波長範囲では、金属の光学応答がいわゆる伝導帯の電子による自由電子的な性質が主となっていたが、そのプラズマ周波数を超える短波長になると、臨界密度以下となり物質内に侵入できるようになる。この場合の相互作用過程は、金属での伝導帯が構成原子の最外殻電子を用いて作られていることを考えると、内殻電子の光励起、イオン化が主となってくる。もちろん、シンクロトロン放射を始めとして、この領域の光はこれまでも存在している。極端紫外自由電子レーザーの出現により何が変わったか？ それは、フェムト秒への超短パルス化と時間・空間での集光による高強度化にある。例えば、高強度性の目安として固体の全ての原子をイオン化できる強度を考え

てみよう。原子密度 n_i [cm^{-3}], イオン化エネルギー $h\nu$ [eV], 吸収係数 α [cm^{-1}], パルス幅 τ [s], 素電荷 e とすれば、その強度は $I\tau = n_i e h\nu / \alpha$ となる。この式を見ると、 α の大きなものが有利になるが極端紫外域では吸収係数が容易に $10^5 \sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$ になり、他の波長に比べ必要強度は小さくなっている。もし、入射光のエネルギーを現在の SCSS 試験加速器での値 $h\nu = 25 \text{ eV}$ とすれば、 $I\tau = 0.2 \sim 2 \text{ [J/cm}^2\text{]}$ で実現できることがわかる。これは、 $10 \mu\text{J}$ の光を $10 \mu\text{m}$ 程度に集光すれば十分達成できる値であり、現在の光源、光学系で容易に到達できるレベルにある。一方、高エネルギー状態になった物質は、その後、様々な緩和過程を通過しながら膨張、飛散することになる。この時の速度は、励起した電子を伝導帯内に保持できれば、熱的な要素になるため、およそ音速 1000 m/s , 固体の原子間距離を考え、この距離移動するための時間はおよそ 250 fs となる。この時間内にエネルギーを入力できれば、高密度状態を保ったままほとんどの構成原子を光イオン化・励起できることになる。

このような状況の中、我々は、この内殻励起・イオン化が起きているにも関わらず、固体の密度、原子配置を保ち、長い距離での秩序性を保たせることが可能であれば、多くの新しい応用が発展できると考えている。この物質状態を低温でなおかつ内殻励起状態にある原子が固体を構成しているという意味で cold Hollow Atom Solid (CHAS)¹⁻³⁾ と名付け、この物質状態を調べる研究、応用などを見こんだ研究を行っている。

この CHAS 生成により何がかわるか？ 単純に考えれば、原子を構成する内殻電子が 1 つ抜けるため、残りの電子はより強く原子核に引き寄せられ、その結果、エネルギー準位は高エネルギー側にシフトする。もし、照射時間が十分短時間で、長距離秩序性が保たれるとすると、照射前後で、回折条件を満たす波長が異なる物質に高速に変化することが考えられる。この変化は、この波長領域で能動光学素子開発へと利用できる鍵となる。Fig. 1 にその概念図を示している。ここで、入射光により内殻励起・イオン

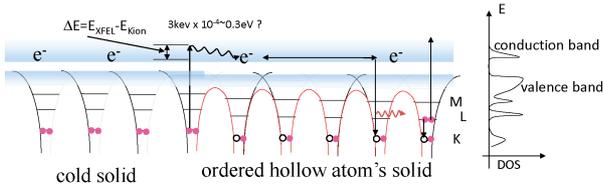


Fig. 1 Change of energy state in ordered Cold Hollow Atom Solid (CHAS). After photo-excitation of an inner shell electron to conduction band in metal, the energy state will be shifted higher. Keeping excited electron in the conduction band and keeping charge balance of material neutral will result in slowing expansion of CHAS. The energy shift of resonant absorption edge will be used for switching device for high energy photons.

化され、共鳴エネルギーがシフトすることで、より内部へ侵入が起きて行くことが期待できる。上述の能動素子をより実現させるためには、(1)内殻励起された電子が伝導帯などに取り込まれ、電荷中性が崩れない、(2)励起準位吸収(励起準位からさらに光子を吸収して上の準位へ励起される現象)といった基底状態以外からの吸収が少ない状態であること、が必要になってくる。これまで、Kitamura¹⁾の計算などにより、もし、イオン化した電子を金属のフェルミ面直上に励起させることができれば、Liなどのクラスターで、電荷中和が崩れず、なおかつ、励起原子同士で安定なクラスターを維持できることが理論的に示されている。このためにも精度の高い波長チューニングが必要となるが、EUV自由電子レーザーはそれも可能にしている。

2. 超短パルス EUV レーザー照射

前述の目的のために、SCSS試験加速器からの超短パルスEUVレーザーにより原理実証実験を行っている。このレーザーでは、光子エネルギーが20~25 eVであったため、この領域で、シャープな吸収エッジを持つSnをターゲットとして選択した。**Fig. 2**に照射前の固体状態での吸収スペクトルを文献より示してある。この場合、N殻の電子を伝導帯へイオン化させることになる。実験では、厚さ30, 50, 80 nmのSn薄膜の照射EUVレーザーの透過率を測定し、その共鳴エネルギーが瞬時に変化する確証を得る目的で実験を行った²⁾。**Fig. 3**にその結果の一例を示しているが、入射レーザー強度を上げて行くにしたがい、強い可飽和吸収過程を示すことが分かった。

この現象のしきい値は、前述の簡単な見積もりと同等な値となっている。実験データと空間1次元、上準位緩和、励起上準位吸収まで考慮したシミュレーションモデルとの比較は、初期の吸収係数を $2 \sim 3 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ でよく一致することが分かった。

さて、この実験結果では、(1)吸収飽和の前後で2桁の吸収率比がある、(2)最も高い透過率は、このデータ範囲でも30%程度あること、という特徴がみられる。吸収飽和

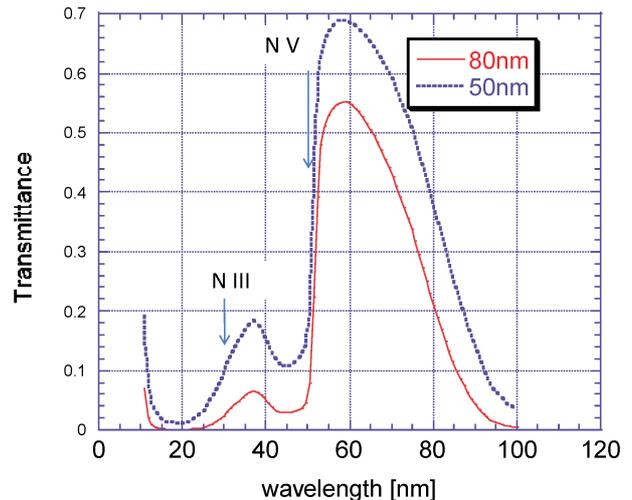


Fig. 2 Transmitted spectrum of Sn (thickness: 50 and 80 nm). Sharp absorption edge at about 50 nm is shown in this picture. We expect the edge wavelength will shift toward shorter wavelength and the transmittance will increase after enough excitation of electron at this shell.

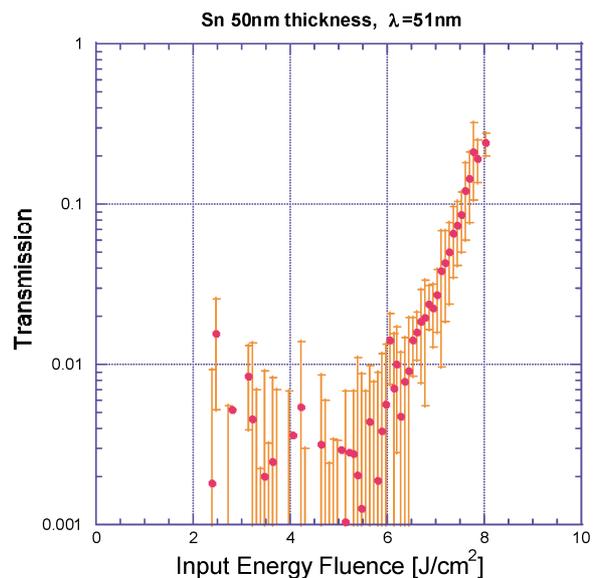


Fig. 3 Experimental result of transmittance of Sn of 50 nm thickness. We observed large change of transmittance with intense EUV illumination. We expect this phenomena for saturable absorber in this wavelength.

前後で大きな透過率差を生むためには、**Fig. 1**に示されているような吸収端が移動することが最も説明しやすい。また、この大きな透過率増加は、飽和吸収領域とそれ以前で光の減衰係数が大きく変化するので、物質内で光が**Fig. 4**のようにシャープなフロントを保ちながら侵入していくことが分かる。このフロントが切りたった構造は、吸収飽和が起きる寸前まで低い透過率を保つことが可能であり、オープンに要する時間は、このフロントの厚みをブリーチング速度 $v = \eta I / n_i$ (ここで η は量子効率)で割った値と

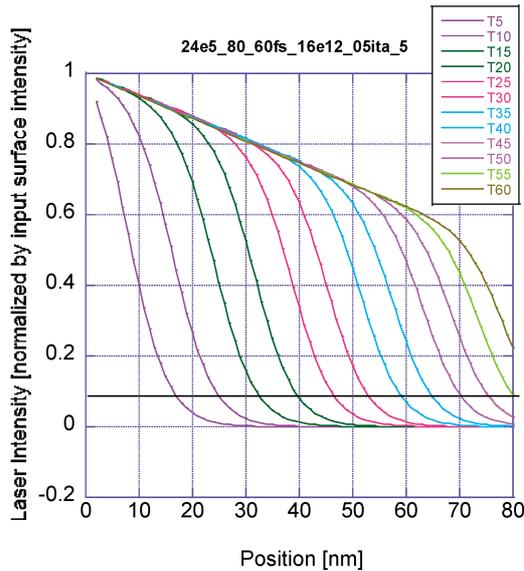


Fig. 4 Calculated results of penetration of EUV laser in Sn absorption layer. The four level model is used for this calculation. At earlier time, normal exponential penetration profile is shown. (T5) After starting saturable absorption, profiles of relatively flat intensity distribution with front of sharp intensity drop are appeared. This intensity profile of bleaching results in very fast opening speed when we apply this to real optical devices.

なるため、高強度照射条件には非常に高速スイッチとなることが分かる。SCSS 試験加速器での実験条件では、このオープン時間は 3 fs となっており、十分魅力的な能動デバイスが、この波長域でできることを示している⁴⁾。

3. さらに違った非線形光学効果へ

可飽和吸収は、基底状態の原子の大多数を励起でき、励起準位吸収が無視できる場合には必ず起きると期待できる現象である。しかし、この妨げとなっているのは、基底状態の原子をほとんど励起するには、高い強度の光が必要で、その照射により加熱が起き、物質そのものが変化してしまうことである。これには、吸収係数の大きな物資と使用するレーザーの波長と共鳴準位の整合性が必要になってきている。通常、可視～近赤外光での可飽和吸収は、その繰り返し使用を可能にするために、少なくともシングルショットベースでは光学破壊しきい値をこえないものを使用することが一般である。しかし、EUV～X線の領域で、内殻電子のイオン化をとまなう場合、いくらフェルミ面直上に電子を励起し、“静かな”状態を作ったところで、内殻に空いた穴を埋めるために、その後、オージェ電子放出、特性X線放出が起これ、それらの過程で生じる電子は、フェルミ面の遙か上の自由電子状態に行ってしまうため、クーロンバランスの欠如、電子衝突、再結合過程による加熱が起き、照射物質はアブレーションをとまなう破壊のために、飛散することになる。これは、励起すべき原子

数密度とその励起エネルギーを考えると至極当たり前であることがわかる。今、 $6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 程度の原子の10%を内殻励起・イオン化させようとした場合、その励起エネルギーが25 eV程度の最も外側の内殻電子励起でも、内部エネルギー密度は $2.4 \times 10^4 \text{ J/cm}^3$ 、圧力換算で0.24 Mbarになる。したがって系の熱化後のアブレーションは避けられないわけである。それでも、この波長領域で能動光学素子ができるメリットは十分にあると思われる。前述の3 fsのスイッチ時間が実現できていれば、この素子透過後の光を使ってシステムの供給するレーザー光のパルス幅よりはるかに短い現象のプロープ観測、数10 nmでの可飽和吸収体であるために、利得媒質と組み合わせる新しいレーザー形態(Qスイッチ型)などを実現できる可能性が出てきている。

さて、可飽和吸収現象は、系の緩和寿命内に積算された励起状態の比率をどの程度高められるか、で決まる現象であるために、多光子や多段階励起などの非線形光学過程とは異なる。自己相関計測などのためには後者の非線形過程も利用できた方が研究として発展しうる。ただし、多光子吸収過程では、2光子吸収での可視～赤外域での実験スケールがあり、2光子吸収係数はEUV領域で極端に低い値になると予想されている。この実験スケールは結晶のバンドギャップエネルギー E_{bg} と2光子吸収係数 β が反比例するというもので、おおよそ2光子吸収係数は、 $\beta [\text{cm/W}] = 8 \times 10^{-12} / E_{bg} [\text{eV}]$ となっている。これを25 eVの2倍の共鳴エネルギーを持つ系で計算すれば、 $\beta = 6 \times 10^{-13} \text{ cm/W}$ となり、この波長領域での一般的な透過物質の線形吸収厚み ($< 1 \mu\text{m}$) を考えれば、必要照射強度は 10^{17} W/cm^2 になってしまう。もちろん、内殻励起・イオン化過程が固体の分極とは違った物理過程を2光子吸収過程ですることは十分考えられるが、予想の上では困難であると思われる。一方、何らかの準位を利用する2段階励起吸収過程の場合は、より低い照射強度で実現可能であるが、内殻励起準位がうまく、1光子、2光子ともに共鳴状態にあるものはこれまで言われてきているデータベース内ではなかなか見つけにくい。

このような中で、現在酸化層問題を解決できる積層ターゲットにより、多くの金属の透過特性を調べる研究がSCSS試験加速器で行われている。これまで、Al, Ge, Sc, Ti, Sn, Au, SiO_2 などが照射強度 $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 、波長51, 55, 61 nmで広く調べられている⁴⁾。多くの物質では、線形吸収の現象が観測されているが、Tiにおいて2光子もしくは2段階2光子吸収の振る舞いをするのが観測されるようになった。

4. さらに高エネルギー密度、高エネルギー光子へ向かって

SnやTiなどのEUV領域での非線形光学効果の発見

は、内殻励起された固体状態の物性が、ある程度、ある寿命内では秩序性を持ちつつ存在できていることをある程度実証していることになる。現在は SCSS 試験加速器が運転可能な20~25 eVに限られているが、40 eV程度までエネルギーが上がればほとんどの金属の内殻励起・イオン化状態の共鳴効果を調べることが可能になる。本来自由電子レーザーは波長可変が大きな特徴であるので、将来このような研究に発展していくことになるであろう。特に、構造の単純な原子ほど吸収端の構造はシャープであり、照射前後で極端紫外域での光学特性に大きな変化を生み出すことが期待できる。特にアルカリ金属は、この意味で次なるターゲットとなるであろう。

一方、単純な構造という意味ではK殻の電子の内殻励起もターゲットになりうる。これはすでにX線の領域に入ってくるが、すぐに来るX線自由電子レーザーの研究ターゲットとして、すでに目標設定がなされている段階になる。もし、これが可能になるとkeV領域の光に対しても能動的な光学素子を準備させることが可能になり、新しいX線光学の発展につながるかもしれない。特に結晶状にある物質ではブラッグ反射の角度が内殻励起・イオン化にともなうエネルギー準位の瞬時の再構成により変化することが可能で、その意味でEUVレーザーとの相互作用より測定しやすい現象になってくる可能性もある。前述したようなしきい値強度は、 10^{17} W/cm²以上になり、今後のkeV領域レーザー発振とnm強収束光学系が組み合わされることにより、十分実現できる領域となっている⁵⁾。

5. まとめ

最近、新しく見つかったEUV領域の固体を初期状態とした非線形光学現象について、紹介を行った。これらは、X線自由電子レーザー利用研究への発展が視野にいた研究となっており、高エネルギー光子のための能動的な光学デバイス開発のための基本となると思われる。ただ、EUV領域は、酸化層などの影響が大きく、また、参照

データも大きな不確実性を含んでいる。その意味で広く物質を調べ、それを公表していくことも重要な研究になるであろう。

参考文献

- 1) H. Kitamura: "Cluster-model study on the K-shell excited states of crystalline lithium under intense laser irradiation", *Eur. Phys. J. D* **52**, pp. 147-150 (2009).
- 2) Hitoki Yoneda, et al.: Ultra-fast switching of light by absorption saturation in vacuum ultra-violet region, *Optics Express*, vol. 17 Issue 26, pp. 23443-23448 (2009).
- 3) H. Yoneda, et al.: Observation of saturable absorption of Sn metal film with intense EUV laser pulse, *Proc. of SPIE* vol. 7501 (SPIE, Bellingham, WA 2009) pp. 33-43.
- 4) Y. Inubushi, et al.: Measurement of saturable absorption by intense VUV free electron laser using fluorescent material, *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 036101 (2010).
- 5) 米田仁紀: 高強度X線が開拓する物理, *Rev. Laser Eng.*, Vol. 37, No. 12, p. 893-900 (2009).

● 著者紹介 ●



米田仁紀

電気通信大学レーザー新世代研究センター・教授

E-mail: yoneda@ils.uec.ac.jp

専門: レーザー科学

【略歴】

1988年東京工業大学総合理工学研究科エネルギー科学専攻博士課程修了, 工学博士。電気通信大学新形レーザー研究センター助手, レーザー極限技術研究センター助教授を経て2006年より現職。大型エキシマレーザー開発, 高出力THz光源開発, X線偏光分光, 固体-プラズマ遷移状態の科学, プラズマフォトニクスなどのレーザーをベースとした基盤科学, 応用研究を行い, EUV-FEL, XFELなどの新しいレーザーを用いた相互作用研究もスタートさせている。

Nonlinear optics in high density matter with extreme ultra-violet free electron lasers

Hitoki YONEDA Institute for Laser Science, University of Electro-Communications
1-5-1 Chofugaoka, Chofu-shi, Tokyo 182-8585

Abstract Intense pulses from extreme ultra-violet free electron lasers now open new possibilities of nonlinear optics in many solid materials. We discuss nonlinear optical phenomena with high energy density condition in condensed matter. We also introduce recent experimental data related to nonlinear optical phenomena in EUV region which are recently observed in EUV laser experiments.