

ピコ秒軟 X 線パルスを用いた時間分解分光

中野 秀俊^{*,***}・西川 正^{*}・小栗 克弥^{*}・上杉 直^{**}

Time-Resolved Spectroscopy Using Picosecond Soft X-Ray Pulses

Hidetoshi NAKANO^{*,***}, Tadashi NISHIKAWA^{*}, Katsuya OGURI^{*} and Naoshi UESUGI^{**}

High-density plasmas created near a solid surface by a femtosecond laser pulse emit ultrashort X-ray pulses that are synchronized to the laser pulse. The spectral and temporal properties of broadband soft X-rays emitted from a femtosecond laser-produced on metal surface are shown. Soft X-ray emission was enhanced about 20-fold by fabricating an array of nanocylinders on a gold surface. The duration of laser plasma X-ray was measured by cross-correlation method using an optical field-induced ionization process in Kr gas. Utilizing a 10-ps soft X-ray pulse, we demonstrated time-resolved absorption measurement of optically excited silicon near its $L_{II,III}$ edge. We found that a laser-pulse irradiation caused a more than 10% increase in soft X-ray absorption near the edge, which recovered within 20 ps. This absorption change is assumed to be originated from the bandgap renormalization of Si. We also applied a picosecond soft X-rays to measure the spatiotemporal evolution of ablated particles in Al plasma.

Key words: laser-produced plasma, soft X-ray, X-ray spectroscopy, femtosecond, nano-structure

固体ターゲットに照射した高強度フェムト秒レーザー光によって固体表面近傍に生成される高密度プラズマは、数十 eV から 10 keV 以上までの広いエネルギー領域をカバーする高輝度超短パルス X 線源として期待されている^{1,2)}。フェムト秒レーザー生成プラズマからの X 線パルスはパルス幅が狭いのみならず、レーザーパルスと同期している。これらの利点を生かし、フェムト秒レーザー生成プラズマ X 線を用いた時間分解 X 線回折³⁻⁵⁾のほか、希ガスの光イオン化⁶⁾、高密度プラズマ診断⁷⁾、光励起半導体のエネルギー準位変化⁸⁾に対する時間分解 X 線吸収分光などが精力的に研究され始めている。X 線回折が原子配置を直接与えるため、時間分解 X 線回折の研究が盛んに行われている。一方、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) あるいは X 線近吸収端構造 (XANES) などに代表される X 線吸収スペクトルからは、特定元素周辺の局所配置、電子準位、化学結合状態など物性研究において重要な詳細情報が抽出

される⁹⁾。とくに EXAFS は、X 線回折が適用できないアモルファス物質の構造決定にも適用できる利点を有する。したがって、X 線短パルスをプローブ、超短レーザーパルスをポンプとした時間分解分光によって、光電界が誘起する構造相転移などの動的過程を直接計測することができる。通常のレーザー分光で測定される情報は価電子のダイナミクスであるため、物質の構造にかかわる情報を直接得ることはできない。これに対し、(軟) X 線分光では原子の特性を反映する内殻電子に関する情報が得られるので、原子特定の分光、原子配置変化などを直接測定できる点に特徴がある。上記観点から、短パルス X 線を利用した時間分解分光が関心を集めつつある。ターゲット材料、励起条件の適切な選択によって広帯域の X 線短パルスを発生させられるフェムト秒レーザー生成プラズマは、時間分解 X 線吸収分光を実験室レベルで実現するためのプローブ光源として適している。

^{*}日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所 (〒243-0198 厚木市森の里若宮 3-1) ^{***}E-mail: hnakano@will.brl.ntt.co.jp

^{**}東北工業大学通信工学科 (〒982-8577 仙台市太白区八木山香澄町 35-1)

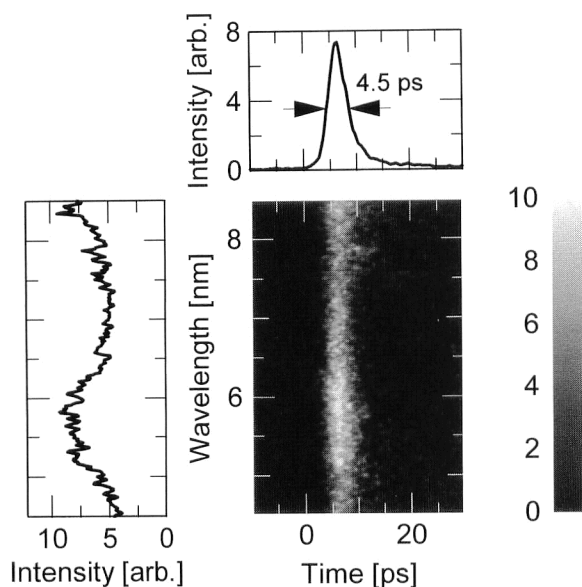


図1 100 fs チタンサファイアレーザーパルスにて生成された金プラズマからの軟 X 線発光の時間発展。

本稿では、筆者らのグループで行ったナノ構造配列ターゲットを利用した軟 X 線発生効率向上法、相関法による軟 X 線パルス幅計測法を紹介した後、フェムト秒レーザーパルスとレーザープラズマ軟 X 線を組み合わせた時間分解軟 X 線吸収分光の実現例として、光励起 Si における L 吸収端シフトの時間分解計測結果、ならびにフェムト秒レーザー照射によって生成された Al プラズマの時間発展計測結果を紹介する。

1. 金属ターゲット表面に生成される高密度プラズマからの X 線パルス発光

波長 790 nm, パルス幅 100 fs のレーザーパルスによって生成された金プラズマからの軟 X 線発光の時間発展を図 1 に示す。ターゲット表面での集光強度は 1.5×10^{16} W/cm², パルスの消光比は 10^{-6} 以上である。原子番号が大きい材料 ($Z=79$) を用いているため、ほぼ連続的な発光スペクトルが得られている。波長 8 nm での発光量は 10^9 ph/(Å sr) 程度と見積もられた。また、パルス幅は、この範囲で波長による顕著な相違はなく、4.5 ps であった。軟 X 線発光スペクトル分布はターゲット材料によって変わり、一般に、原子番号が大きい材料を用いると発光スペクトルが連続的となり、発光量が増える傾向にある¹⁰⁻¹³。

短パルス X 線を応用に供するためには、十分な光子数が必要であり、種々の方法が試みられている。X 線発生効率向上のために、プリパルス法（微弱なプリパルスによってプラズマを生成し、拡散したプラズマに高強度主パルスを入射することによって相互作用領域を拡大する）がよく利

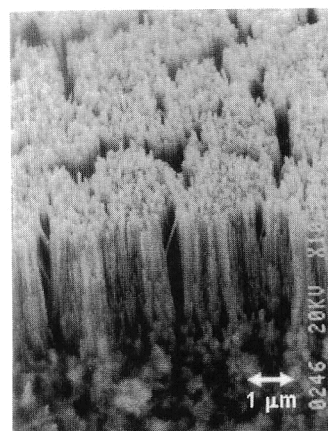


図2 金ナノシリンドラー配列ターゲット。

用される¹⁴⁻¹⁷。この手法によればパルス幅は広がるが、発光量増強効果が高く、X 線の発光量、パルス幅、スペクトル分布を目的に応じて制御できる。一方、ターゲット表面にナノ構造の配列を設けることによって、レーザー光との相互作用体積を拡大し、X 線発生量を飛躍的に向上させることが可能である^{18,19}。ここでは、表面をナノ構造化したターゲットによる X 線発生量増強の例を紹介する。

平板な金属ターゲットでは、原子密度が高いため相互作用領域は表皮深さ（ ~ 10 nm）で制限される。レーザー光が見込むターゲットの平均原子密度を低減すれば、光とターゲットとの相互作用領域拡大、X 線発生量増大が期待される。しかし、X 線パルス幅広がり抑制するには、高い局所密度を保ち、プラズマの冷却速度を高く保つことが要請される。以上の条件を同時に満たすものとして、ポーラス^{20,21}、ナノワイヤー²²など微細構造を有するターゲットが着目され、1~2 桁の X 線発生量増強が報告されている。

アルミニウム板を陽極酸化し、自己組織化現象にて板面に垂直方向に形成されるナノホール配列²³をマスクとして作製された金のナノシリンドラー配列の走査顕微鏡像を図 2 に示す。このターゲットを用いた場合の軟 X 線発光スペクトルを図 3 に示す。使用したターゲットの平均ナノシリンドラー径、ならびに配列間隔はそれぞれ、90 nm, 100 nm であり、シリンドラー高さは約 $18 \mu\text{m}$ であった。図 3 は、全波長領域において軟 X 線発生量が約 20 倍程度増強されたことを示している。増強効果は短波長領域で高く、効率よい光吸収の結果、生成されたプラズマの電子温度が上昇したことがわかる。金ナノシリンドラー配列ターゲットから得られた軟 X 線パルス波形は、ナノ構造がないターゲットの場合と比べ、半値幅が約 3 倍となり、長い裾を有した。これは、表面のナノ構造化により熱伝導率が低下したためと考えられる。

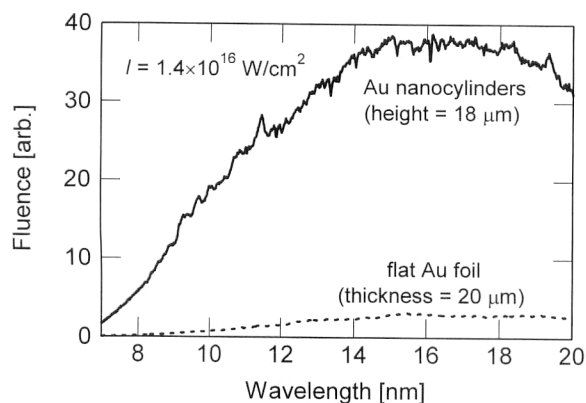


図3 金シリンダー配列ターゲット（実線）ならびに平坦な金箔ターゲット（破線）からの軟 X 線発光スペクトル。

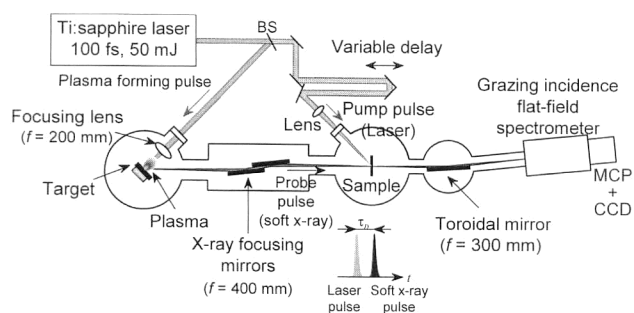


図4 時間分解軟 X 線吸収分光の実験系。

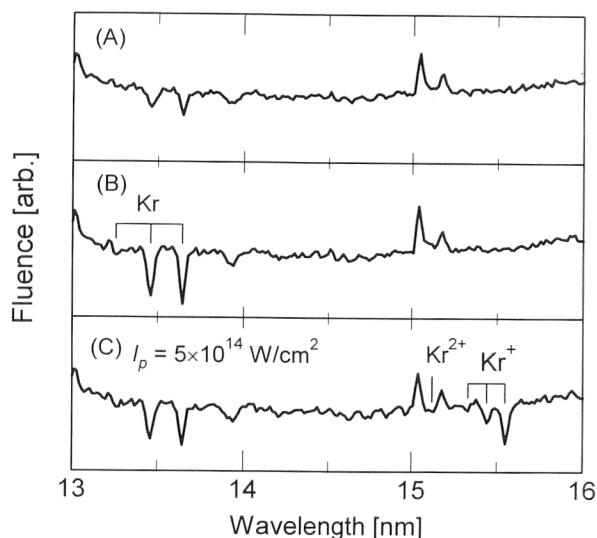


図5 (A) 100 fs, 5×10^{15} W/cm² のレーザーパルスにて生成されたタングステンプラズマからの軟 X 線発光スペクトル, (B) Kr ガス透過後のスペクトル, (C) レーザー照射した Kr 透過後の軟 X 線スペクトル。

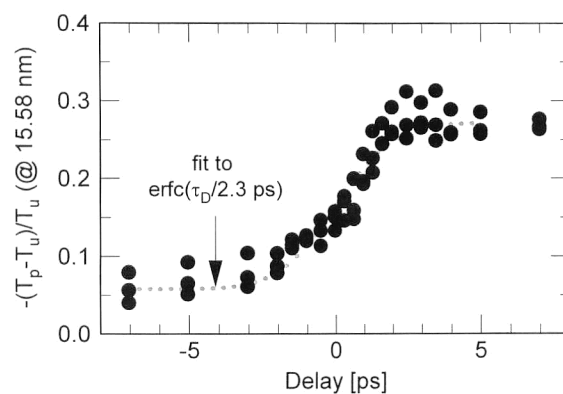


図6 15.6 nm における差分透過率のプロブ遅延時間依存性。

2. ポンプ-プローブ法による時間分解軟 X 線吸収分光

ここでは、広帯域短パルス軟 X 線をプローブ光、フェムト秒レーザーパルスをポンプ光とする時間分解 X 線吸収分光の例として、筆者らが行った実験を紹介する。実験系の配置を図4に示す。

2.1 光電界イオン化を利用した軟 X 線パルス幅計測

ポンプ-プローブ分光における主要な時間分解能の制限要因は、ポンプ光ならびにプローブ光のパルス幅である。したがって、X 線のパルス幅計測は X 線時間分解分光の分解能を把握するために重要である。現在、X 線パルス幅は、高速検出器を用いる直接計測法でもっぱら測られている。最速のストリークカメラを用いても時間分解能はたかだかサブピコ秒程度である²⁴⁾。したがって、これ以上の時間分解能を実現するためには、相関法が必要である。軟 X 線～X 線の領域では適当な第二高調波発生媒質が得られておらず、レーザーパルス幅評価で広く用いられる第二高調波発生による自己相関法は困難である。そのため、これに代わる原理に基づいた相関手法の開発が重要な課題である。その一例が、高強度レーザー光を照射された希ガスにおける光電界イオン化に伴う希ガス原子^{6,25)}あるいは希ガスイオンによる軟 X 線吸収の急峻な時間変化を利用する

手法²⁶⁾である。

図4の試料の位置に Kr ガスを導入する。この Kr にフェムト秒レーザー光を集光照射すると、光電界は Kr をイオン化し、中性の Kr 原子密度を減じ、Kr⁺ イオン密度を瞬時に増加させる。15.6 nm 近傍に現れる Kr⁺ イオンの吸収線（図5）に着目し、この波長における軟 X 線透過率の変化をレーザーパルスに対する軟 X 線パルスの遅延時間 τ_0 の関数として計測した結果を図6に示す²⁶⁾。ここでは、軟 X 線発生ターゲットとして、シリコンウェハに蒸着した厚さ 4 μm のタングステン膜を用いた。図で T_p , T_u はそれぞれ、Kr に対してポンプ光を照射した場合となかった場合の透過率を表す。 τ_0 の増加に伴い、Kr⁺ イオンによる吸収量が増加している。軟 X 線パルス波形をガウシアンと仮定し、軟 X 線吸収の時間発展に対してフィッティングを施した結果、破線で示すように、軟 X 線パルスの半値全

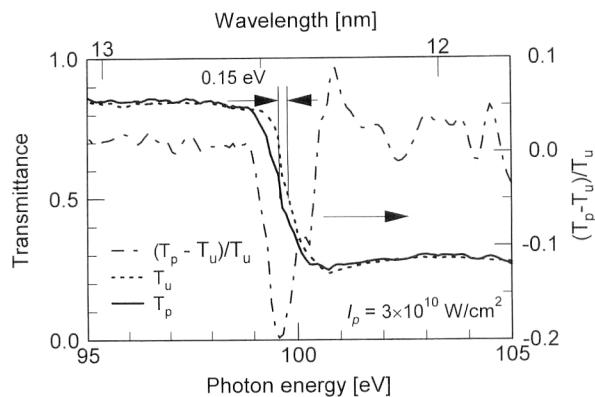


図7 フェムト秒レーザー照射によるSi薄膜試料の $L_{II,III}$ 吸収端近傍における透過スペクトルの変化。

幅は4 ps程度と見積もられた。

この手法を、Neガス中に100 fsレーザーパルスを集光して得られた第51次高調波(波長15.6 nm)に対して適用した。その結果、60 fs程度のパルス幅の計測に成功し、この手法がレーザーパルス幅よりも短い時間を分解する能力を有することが実証されている²⁷⁾。

2.2 光励起シリコンの L 吸収端近傍分光

有効開口100 μm 、厚さ100 nmのSi薄膜を用い、波長790 nm、パルス幅100 fsのレーザーパルスで励起されたSiの $L_{II,III}$ 吸収端近傍(~ 100 eV)での軟X線吸収変化の時間発展をレーザープラズマ軟X線によって測定した^{8,13)}。実験では、シリコンウェハーに蒸着した厚さ4 μm のTa膜をプラズマ生成用ターゲットとして使用した。強度 3×10^{16} W/cm²の100 fsレーザー光が生成したプラズマからの軟X線パルス幅は約10 psであった。

強度 3×10^{10} W/cm²のレーザー光を照射したとき、 $L_{II,III}$ 吸収端近傍で10%以上の吸収変化を観測した(図7)。図中、実線は励起光を照射した場合、破線は励起光を照射しない場合の軟X線透過スペクトルである。吸収変化を明瞭にするために差分透過スペクトル(一点鎖線)を求めると、光励起による吸収変化は99.5 eV近傍における鋭い谷として観測され、明瞭な構造は99.5 eV近傍以外では観測されなかった。また、レーザー光照射による差分透過スペクトルの構造は、 $-10 \text{ ps} < \tau_0 < 20 \text{ ps}$ の場合にのみ現れた。この谷の深さをプローブ遅延時間 τ_0 の関数としてプロットしたものが図8である。 $\tau_0 < 0$ の領域で吸収変化の遅延時間依存性がプローブパルス波形を反映していることから、吸収変化はプローブパルス幅以下の時間でほぼ瞬時に生じていることがわかる。また、 $\tau_0 > 0$ における吸収変化の遅延時間依存性は指数関数的であり、これから、回復時定数として16 psを得た。励起強度の減少に伴い軟X線吸収の変

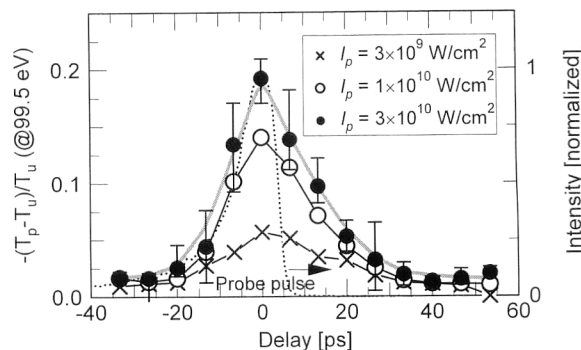


図8 99.5 eVにおける差分透過率のプローブ遅延時間依存性。

化量が小さくなるとともに回復時定数は長くなり、励起光強度 10^9 W/cm²以下では軟X線吸収の明瞭な変化は観測されなかった。図7に示すように、 3×10^{10} W/cm²のレーザー光照射によって $L_{II,III}$ 吸収端がわずかに下方シフトしており、吸収端シフト量、吸収変化の回復時間は、 10^{20} cm⁻³の励起密度を仮定したときに推定されるバンドギャップエネルギーの変化量、電子正孔の再結合時間に近い値であった。以上のことから、観測された吸収変化は、レーザー光によりSiの価電子が強励起された結果、bandgap renormalization, すなわち、電子正孔間の強い相互作用によるバンドギャップの縮小を生じ^{28,29)}、内殻電子の伝導帯への遷移エネルギーが変化したためと考えられる。この結果は、レーザー光による価電子励起が内殻電子の励起準位に変化を及ぼすことを示し、内殻と価電子帯とを結合した新たな非線形光学現象、あるいはレーザー光による軟X線強度の高速変調の可能性を示唆している。

2.3 アルミプラズマの時間分解吸収分光

790 nm、100 fs、 10^{14} W/cm²のレーザーパルスで生成されたAlプラズマの軟X線吸収の時間発展を、レーザープラズマ軟X線をプローブとして測定した³⁰⁾。なお、プラズマ生成用ターゲットには、シリコンウェハー表面に蒸着した厚さ1 μm の金薄膜を使用し、集光強度 2×10^{16} W/cm²のときに得られたプローブ軟X線パルス幅は7 psであった。ターゲット表面から $50 \pm 25 \mu\text{m}$ の位置でレーザー照射後1 nsにおける軟X線透過スペクトルを図9に示す。試料周辺のポンプ光、プローブ光の伝播方向の関係を図9右上部に挿入した図に示す。軟X線透過スペクトルのプローブ遅延 τ_0 依存性測定の結果、 $\tau_0 > 50$ psにおいて、 $L_{II,III}$ 吸収端が6.5 eV高エネルギー側にずれた吸収スペクトルが明瞭に観測され、S/Nが不十分ながらも Al^{3+} 、 Al^{4+} による吸収線も観測された。また、初期の100 ps前後の間にプラズマによる軟X線吸収が急激に変化し、その後の変化が緩やかになる様子も観測された。 L 吸収端から高エネルギー

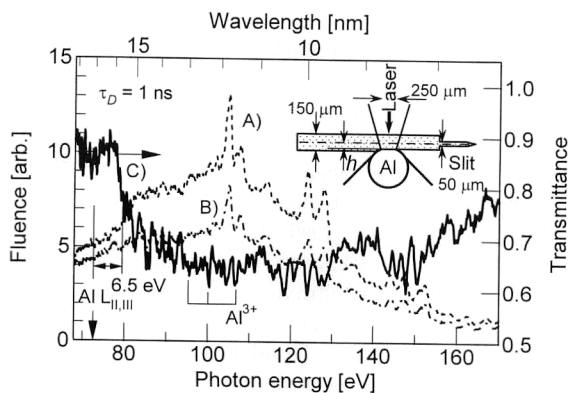


図9 A) 金プラズマの軟X線発光スペクトル, B) レーザー照射1 ns 後Alプラズマを透過した軟X線スペクトル, C) Alプラズマの透過スペクトル。

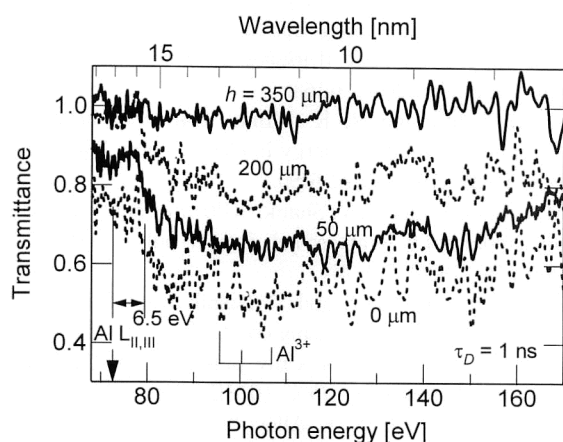


図10 レーザー照射1 ns 後におけるAlプラズマ軟X線透過スペクトルの位置 h 依存性。

側に離れた140 eVにおける吸収率から、すべての飛散粒子が等しい吸収断面積をもつと仮定すれば、アブレーション粒子の密度は 10^{18} cm^{-3} 程度と推定される。また、 $\tau_D = 1 \text{ ns}$ における空間分解計測の結果(図10)、ターゲットからおおよそ300 μm の範囲内にプラズマが存在し、粒子密度分布がターゲット表面からの距離 h の関数として $\exp(-h/108 \mu\text{m})$ に近いことがわかった。この結果から粒子の平均拡散速度は 10^5 m/s と推定される。これは、典型的なプラズマ拡散速度³¹⁾とほぼ一致する。

フェムト秒レーザー生成プラズマは広い波長領域をカバーする超短パルスX線源であり、また、X線パルスがレーザーパルスと同期している特徴を活用したポンプ-プローブ法による時間分解軟X線吸収分光への応用例を紹介した。フェムト秒レーザーをベースとした超短パルスX線源(レーザープラズマX線、高次高調波など)が、X線光学技術、X線計測技術の進展と相俟って、物質の状態・構造変化を原子スケール、フェムト〜ピコ秒の時間分解能で解

明する物性研究での中心的役割を担ってゆくものと期待される。

ナノ構造ターゲットを作製、提供いただいた都立大学益田秀樹教授に感謝します。

文 献

- 1) M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, S. P. Gordon and R. W. Falcone: "Ultrashort x-ray pulses," *Appl. Phys. B*, **58** (1994) 261-266.
- 2) J. C. Kieffer, M. Chaker, J. P. Matte, H. Péppin, C. Y. Côté, Y. Beaudoin, T. W. Johnston, C. Y. Chien, S. Coe, G. Mourou and O. Peyrusse: "Ultrafast x-ray sources," *Phys. Fluids B*, **5** (1993) 2676-2681.
- 3) C. Rischel, A. Rousse, I. Uschmann, P.-A. Albouy, J.-P. Geindre, P. Audebert, J.-C. Gauthier, E. Förster, J.-L. Martin and A. Antonetti: "Femtosecond time-resolved X-ray diffraction from laser-heated organic films," *Nature*, **390** (1997) 490.
- 4) C. W. Siders, A. Cavalleri, K. S.-Tinten, Cs. Tóth, T. Guo, M. Kammler, M. H. von Hoegen, K. R. Wilson, D. von der Linde and C. P. J. Barty: "Detection of nonthermal melting by ultrafast X-ray diffraction," *Science*, **286** (1999) 1340-1342.
- 5) Y. Hironaka, A. Yazaki, F. Saito, K. G. Nakamura, K. Kondo, H. Takenaka and M. Yoshida: "Evolving shock-wave profiles measured in silicon crystal by picosecond time-resolved x-ray diffraction," *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 1967-1969.
- 6) M. H. Sher, U. Mohideen, H. W. K. Tom, O. R. Wood, II, G. D. Aumiller and R. R. Freeman: "Picosecond soft-x-ray pulse length measurement by pump-probe absorption spectroscopy," *Opt. Lett.*, **18** (1993) 646.
- 7) J. Workman, M. Nantel, A. Maksimchuk and D. Umstadter: "Application of a picosecond soft x-ray source to time-resolved plasma dynamics," *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997) 312-314.
- 8) H. Nakano, Y. Goto, P. Lu, T. Nishikawa and N. Uesugi: "Time-resolved soft x-ray absorption spectroscopy of silicon using femtosecond laser plasma x rays," *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) 2350-2352.
- 9) 宇田川康夫: X線吸収微細構造(学会出版センター, 1993).
- 10) T. Mochizuki, T. Yabe, K. Okada, M. Hamada, N. Ikeda, S. Kiyokawa and C. Yamanaka: "Atomic-number dependence of soft x-ray emission from various targets irradiated by a 0.53-mm-wavelength laser," *Phys. Rev. A*, **33** (1986) 525-539.
- 11) K. Eidmann and T. Kishimoto: "Absolutely measured x-ray spectra from laser plasmas with targets of different elements," *Appl. Phys. Lett.*, **49** (1986) 377-379.
- 12) G. M. Zeng, H. Daido, K. Murai, Y. Kato, M. Nakatsuka and S. Nakai: "Line x-ray emissions from highly ionized plasmas of various species irradiated by compact solid-state lasers," *J. Appl. Phys.*, **72** (1992) 3355-3362.
- 13) H. Nakano, P. Lu, T. Nishikawa and N. Uesugi: "X-ray short pulse generation from femtosecond laser-produced plasmas and its application in pump-probe spectroscopy," *Proc. SPIE*, **4352** (2001) 175-182.

- 14) D. Kühlke, U. Herpers and D. von der Linde: "Soft x-ray emission from subpicosecond laser-produced plasmas," *Appl. Phys. Lett.*, **50** (1989) 1785-1787.
- 15) U. Teubner, G. Kühnle and F. P. Schäffer: "Detailed study of a short prepulse on soft x-ray spectra generated by a high-intensity KrF* laser pulse," *Appl. Phys. B*, **54** (1992) 493-499.
- 16) H. Nakano, T. Nishikawa, H. Ahn and N. Uesugi: "Temporal evolution of soft x-ray pulse emitted from aluminum plasma produced by a pair of Ti:sapphire laser pulses," *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996) 2992-2994.
- 17) H. Nakano, T. Nishikawa and N. Uesugi: "Enhanced K-shell x-ray line emission from aluminum plasma created by a pair of femtosecond laser pulses," *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 24-26.
- 18) T. Nishikawa, H. Nakano, N. Uesugi, M. Nakao and H. Masuda: "Greatly enhanced soft x-ray generation from femtosecond-laser-produced plasma by using a nanohole-alumina target," *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) 4079-4081.
- 19) T. Nishikawa, H. Nakano, K. Oguri, N. Uesugi, M. Nakao, K. Nishio and H. Masuda: "Nanocylinder-array structure greatly increases the soft X-ray intensity generated from femtosecond-laser-produced plasma," *Appl. Phys. B*, **73** (2001) 185-188.
- 20) S. P. Gordon, T. Donnelly, A. Sullivan, H. Hamster and R. W. Falcone: "X rays from microstructured targets heated by femtosecond lasers," *Opt. Lett.*, **19** (1994) 484-486.
- 21) T. Nishikawa, H. Nakano, H. Ahn, N. Uesugi and T. Serikawa: "X-ray generation enhancement from a laser-produced plasma with a porous silicon target," *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997) 1653-1655.
- 22) G. Kulcsár, D. AlMawlawi, F. M. Budnik, P. R. Herman, M. Moscovits, L. Zhao and R. S. Marjoribanks: "Intense picosecond x-ray pulses from laser plasmas by use of nanostructures "velvet" targets," *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000) 5149-5152.
- 23) H. Masuda and K. Fukuda: "Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina," *Science*, **268** (1995) 1466-1468.
- 24) Z. Chang, A. Rundquist, J. Zhou, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, X. Liu, B. Shan, J. Liu, M. Gong and X. Zhang: "Demonstration of sub-picosecond x-ray streak camera," *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996) 133-135.
- 25) Y. Kobayashi, T. Sekikawa, Y. Nabekawa and S. Watanabe: "27-fs extreme ultraviolet pulse generation by high-order harmonics," *Opt. Lett.*, **23** (1998) 64-66.
- 26) K. Oguri, H. Nakano, T. Nishikawa and N. Uesugi: "Cross-correlation measurement of ultrashort soft x-ray pulse emitted from femtosecond laser-produced plasma using optical field-induced ionization," *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 4506-4508.
- 27) K. Oguri, T. Nishikawa and H. Nakano: "Measuring the sub-100-fs duration of a high-order-harmonic pulse in the soft x-ray region using optical-field-induced ionization," *The 9th International Workshop on Femtosecond Technology* (Tsukuba, 2002) p.168.
- 28) P. Vashishta and R. K. Kalia: "Universal behavior of exchange-correlation energy in electron-hole liquid," *Phys. Rev. B*, **25** (1982) 6492-6495.
- 29) M. C. Downer and C. V. Shank: "Ultrafast heating of silicon on sapphire by femtosecond optical pulses," *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986) 761-764.
- 30) H. Nakano, K. Oguri and T. Nishikawa: "Time-resolved probing of aluminum plasma created by a 100-fs laser pulse using a picosecond soft x-ray pulse," *2001 IEEE/LEOS Annual Meeting Conf. Proc.* (IEEE, 2001) pp. 525-526.
- 31) O. L. Landen and W. E. Alley: "Dynamics of picosecond-laser-pulse plasmas determined from the spectral shifts of reflected probe pulses," *Phys. Rev. A*, **46** (1992) 5089-5100.

(2002 年 10 月 10 日 受理)