

# ガラスを含む種々の透明材料を用いた フェムト秒レーザー誘起パルス X 線発生

東北大学大学院理学研究科化学専攻

畑中 耕治・福村 裕史

## Femtosecond Laser-induced X-ray Pulse Emission from Transparent Materials Including Glasses

Koji Hatanaka, Hiroshi Fukumura

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University

### 1. はじめに

高強度レーザーパルスと物質との相互作用の結果誘起されるよく知られた現象として、材料表面やガラスなどの透明材料の内部加工<sup>1)</sup>の基礎的現象であるレーザーアブレーションが挙げられる。この現象はレーザーの集光強度がテラ ( $10^{12}$ ) W/cm<sup>2</sup> 以下で観測される現象であるが、さらに励起光強度が高くなりペタ ( $10^{15}$ ) W/cm<sup>2</sup> 程度以上に達すると、そうしたアブレーション現象に加えてパルス X 線が発生することが知られている<sup>2),3)</sup>。X 線回折や吸収スペクトルの時間分解測定<sup>4)</sup>のためのパルス光源としてのポテンシャルも極めて高いことに加え、パルス X 線の発生機構そのものにも興味を持たれ、理論的にも実験的にも精力的に研究がなされてきた。しかしながらこれまで試料として取り上げられてきたのは主に銅などの金属単体に限られ、ガラスや水溶液といった試料が対象となることは極めて稀であった。レーザー誘起に

よるプラズマが関与する現象であるが、自由電子を持たない絶縁体であるガラスや水溶液を試料としてもパルス X 線が発生するのか、といった基本的な疑問にも答えられていない。われわれの研究グループではこれまでに取り上げられたことのない試料に着目し、フェムト秒レーザーを用いたパルス X 線の発生と応用に関して近年研究を続けている。ここではガラスや水溶液を用いたパルス X 線発生に関して紹介する。

### 2. ガラスや高分子材料などの固体試料の場合

ガラスなどの固体試料を用いた場合の実験系を図 1 に示す<sup>5)</sup>。フェムト秒レーザーパルス (260 fs, 780 nm, 0.5 mJ/pulse, 1 kHz, Clark MXR, CPA2001, PositiveLight, EvolutionX) を対物レンズ (NA = 0.28, Mitutoyo, M Plan Apo 10x) によって集光し、試料表面に照射した。ガラスなどの固体試料は、レーザーの入射方向に対して垂直な方向 (x-y 方向) に自動もしくは手動で移動させることができる電動ステ

〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉  
TEL 022-217-6569  
FAX 022-217-6570  
E-mail: hatanaka@orgphys.chem.tohoku.ac.jp

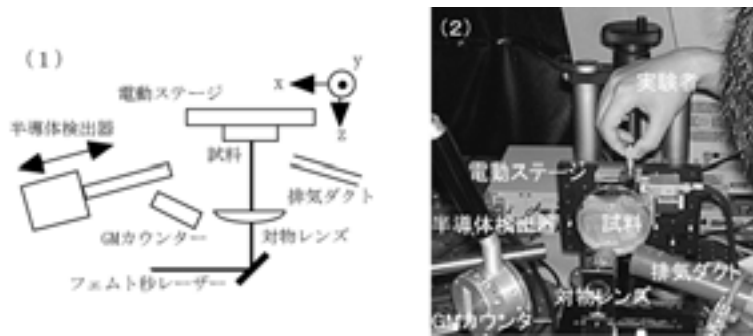


図1 レーザーを用いた固体試料からのパルス X 線発生のための実験系。

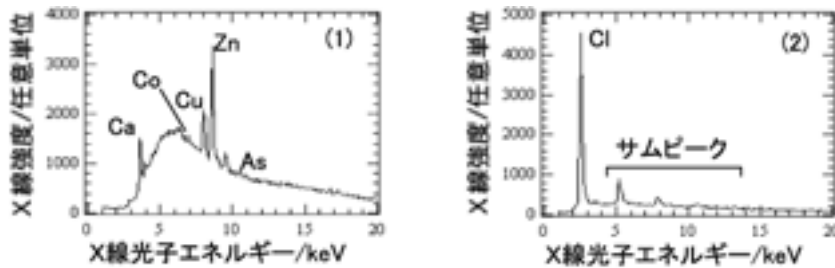


図2 ガラス試料からの X 線発光スペクトル。(1)色ガラスフィルター (B46), 焦点-検出器間距離=25 cm, 積算時間=540 s。(2)ポリ塩化ビニルの板材。焦点-検出器間距離=5 cm, 積算時間=180 s。レーザー光強度はともに 0.5 mJ/pulse。

ージ上に配置し、レーザーを照射している間ジグザク方向に移動させた(移動速度=2 μm/ms)。レーザーの入射軸方向(z方向)に対する試料表面の位置決めに関しては、パルス X 線の発光強度が最大となるように手動で行った(図1(2))。得られるパルス X 線の発光強度を GM カウンター (health physics instruments, Model 5000) で測定すると共に、X 線発光スペクトルをシリコンドリフト半導体検出器 (Röntec, XFlash D300 もしくは D400) により測定した。これらの検出器の前面には入射する X 線の強度を調整するためのアイリスを挿入した。また半導体検出器はレーザーの焦点からの距離を調整することができるようになっている。実験は室温、大気圧下で行った。

得られたパルス X 線の発光スペクトルの一例を図2に示す<sup>5)</sup>。ここでは検出器の感度スペ

クトルによる X 線発光スペクトルの補正は行っていない。このような手法で測定されるパルス X 線の発光スペクトルは一般に、高エネルギー側に裾をひくブロードな成分と線スペクトルから成る。また低エネルギー側で発光強度が低く観測されるのは、空気や検出器の前面につけられている窓材 (例えばベリリウム) によってパルス X 線が吸収されることによる。線スペクトルはレーザーを照射する試料に含まれる元素に由来する特性 X 線であるが、検出器の感度の問題から、ここではケイ素 (特性 Kα 線 = 1.74 keV<sup>6)</sup>) よりも原子番号が大きな元素のみ検出できる。今回試料として取り上げた青色ガラスフィルター (旭テクノガラス, B46) の主成分はケイ素, カルシウム, 亜鉛, ナトリウムであり、微量成分としてコバルト, 銅, ビ素が含まれていることが分かっている。図2(1)

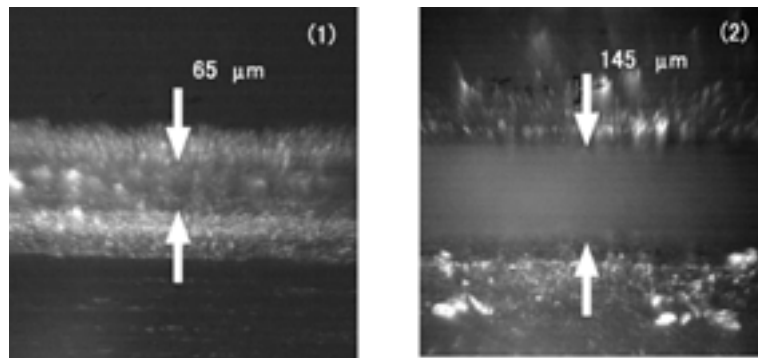


図3 レーザーを照射した試料表面の顕微鏡画像  
(1)色ガラスフィルター, (2)ポリ塩化ビニルの板材。

に示すように、主成分であるカルシウム ( $K\alpha = 3.69 \text{ keV}$ ) や亜鉛 ( $K\alpha = 8.64 \text{ keV}$ ) だけでなく、微量成分であるコバルト ( $K\alpha = 6.93 \text{ keV}$ )、銅 ( $K\alpha = 8.05 \text{ keV}$ )、ヒ素 ( $K\alpha = 10.5 \text{ keV}$ ) に起因すると考えられるピークも観測されている。このときのレーザーの焦点と検出器までの距離は  $25 \text{ cm}$  であったため、空気による X 線吸収の影響が大きくケイ素は観測されていない。距離が十分に短いときはケイ素に由来する特性 X 線が明瞭に観測されている。またナトリウム ( $K\alpha = 1.04 \text{ keV}$ ) については、検出可能範囲外であるため観測されない。同様の発光スペクトルは市販のバカラガラス（クリスタルガラスとして酸化鉛が 30% 程度含まれている）を試料としたときも観測されており、そのときは鉛の特性  $L\alpha, \beta$  X 線が明瞭に観測された<sup>7)</sup>。

つぎにポリ塩化ビニルの板材を試料としたときの X 線発光スペクトルを図 2(2) に示す。このとき、レーザーの焦点と検出器までの距離は  $5 \text{ cm}$  であった。ここでは塩素の特性  $K\alpha$  X 線 ( $2.62 \text{ keV}$ ) が明瞭に観測されている。高エネルギー側にいくつかのピークが観測されているが、これはパルス X 線の発光強度が高いことに起因する塩素の特性 X 線のサムピークであると考えられる。同じ実験条件下で可視光領域における時間積算プラズマ発光スペクトルを測

定したところ、ブロードな白色光が主に観測され、ナトリウムの D 線 ( $589 \text{ nm}$ ) 以外は主に空気に由来するシャープな発光線のみが観測され、塩素由来の発光ピークを観測することは困難であった<sup>5)</sup>。

レーザー照射後の試料表面の光学顕微鏡写真を図 3 に示す<sup>5)</sup>。いずれの試料においてもレーザー照射によって試料表面に溝が形成され、その周辺部分も損傷を受けているのが分かる。溝の幅は青色ガラスフィルターではおよそ  $65 \mu\text{m}$ 、ポリ塩化ビニルの板材ではおよそ  $145 \mu\text{m}$  と求められた。空气中にレーザー光を集光したときに得られるプラズマ発光を横から観察することによって求められたレーザーのスポットサイズはおよそ  $17 \mu\text{m}$  であった<sup>8)~10)</sup>。この値と比較すると、今回得られた溝の幅はより大きい。また周辺の損傷に関しても、よく知られるフェムト秒レーザー加工の時に得られるシャープな加工端面<sup>11)</sup>とは大きく異なることが分かる。

著者らの研究グループでは、ガラスや高分子材料にとどまらず、真鍮などの合金<sup>5)</sup>、音楽カセットテープ<sup>10),12),13)</sup>、成分の空間分布が不均一な岩石、液体を含浸させた濾紙、ホタテやタコなどの食品を試料としても実験を行い<sup>14)</sup>、元素分析手法としての可能性を探る<sup>15)</sup>ばかりでなく、後述するようにパルス X 線発生機の

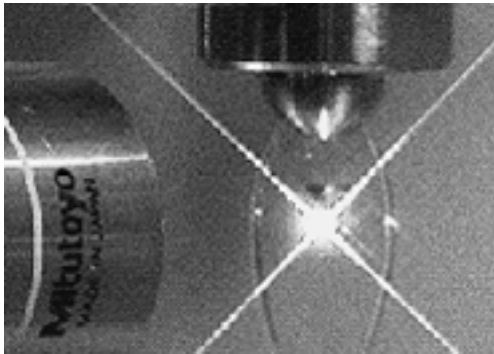


図4 水溶液試料を用いたときの実験。

構についても研究を行っている。

### 3. 水溶液試料からの X 線発生

同様の実験は上述の固体試料に限らず、水などの液体試料でもすでに行われている<sup>8)~10),16)~18)</sup>。チタンノズルを介して水溶液試料をポンプで押し出し、液膜厚  $20\ \mu\text{m}$  程度で表面が極めて平滑な液膜を準備し、その液膜表面に集光したフェムト秒レーザーパルスを照射する(図4)とパルス X 線が発生する。高純度ゲルマニウム半導体検出器 (EG & G Ortec, GLP-25440-S もしくは Aptek, PS255D7.5C) によって測定されたパルス X 線の発光スペクトルの一例を図5に示す。ここでも高エネルギー側に裾を引くブロードな成分に加えて、塩化セシウムや臭化カリウム水溶液では含まれるイオン種に由来する特性 X 線 ( $\text{Cs K}\alpha = 30.9\ \text{keV}$ ,  $\text{L}\alpha = 4.29\ \text{keV}$ ,  $\text{L}\beta = 4.62\ \text{keV}$ ,  $\text{Br K}\alpha = 11.9\ \text{keV}$ ,  $\text{K}\beta = 13.3\ \text{keV}$ ) が特徴的に観測されているのが分かる。こうしたスペクトルの発光強度や形状は、励起光強度や溶質の濃度や構成する原子の原子番号に依存して大きく変化することがすでに知られている<sup>18)</sup>。またブロードな発光成分はレーザー照射によって生成するプラズマの電子温度を反映すると考えられ、フェムト秒レーザー照射に伴う X 線発生の機構を論ずる上で重要なパラメーターとなる。一般に

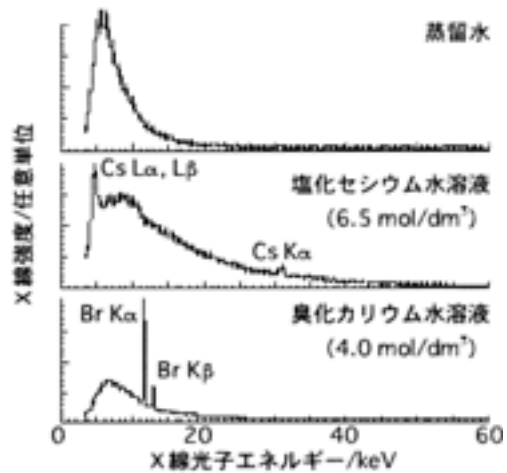


図5 水および電解質水溶液を用いたときに観測される X 線発光スペクトルの一例。

電子温度はボルツマン分布で記述できると考えられ、例えば濃度が  $6.5\ \text{mol/dm}^3$  の塩化セシウム水溶液を試料とするとき、励起光強度を  $0.2$  から  $0.6\ \text{mJ/pulse}$  と変化させると電子温度も  $3$  から  $10\ \text{keV}$  と増加する<sup>18)</sup>。

### 4. パルス X 線の発生機構

レーザーの焦点におけるパワーは  $10^{15}\ \text{W/cm}^2$  程度と求められ、従来のフェムト秒レーザー加工の条件と比べて極めて高い。このような励起条件では従来のアブレーション現象に加えて高エネルギーの電子やイオンが生成するとともに、近赤外光から X 線にわたる広い波長領域で電磁波が発生すると考えられる。こうした条件では、発生した高エネルギー電子やイオンがレーザーを照射した部位にとどまらず周囲に損傷を引き起こす原因となりうる。また同時に発生する軟 X 線や真空紫外線がガラス材料に照射されればカラーセンターが生成し、材料としての特性を変化させると考えられる。加えて固体材料を試料に  $1\ \text{kHz}$  といった比較的高い繰り返し周波数でレーザーを照射した場合、レーザーのスポットサイズや試料の移動速度を考

えると、レーザーは試料表面の同じ場所に複数回照射していることになる。こうした高強度レーザーパルスによる繰り返し照射のために、従来のフェムト秒レーザー加工の場合とは大きく異なる試料表面が観察されたと考えられる。

またパルス X 線発生機構に関しては、現在もさまざまな実験を繰り返すことで検討しているところであるが、ここでは現時点で考えられるモデルを簡単に述べることにする。今回取り上げた青色ガラスフィルターやポリ塩化ビニル、各種水溶液はいずれの試料もレーザーの中心波長である 780 nm には有意な吸収を持たない透明試料といえる。X 線発生のためには対応する高いエネルギーを有する伝導電子の生成が不可欠であるが、その初期過程である伝導電子の生成は高強度レーザーによる多光子吸収イオン化によると考えられる。一旦生成した伝導電子は、最大で 100 V/nm にもおよぶレーザーの振動電場により数 10 回以上強制的に振動させられる。自由空間を仮定して求められる振幅は 20 nm 程度に及ぶことから、固体や液体では周囲の原子やイオンと衝突することになる。結果としてレーザーのエネルギーを吸収することで系全体の温度が上昇する。これは古典（衝突）吸収や逆制動輻射と呼ばれるレーザーとプラズマとの基本的な相互作用である<sup>2),3),19)</sup>。こうした基本的なエネルギー吸収過程を経て伝導電子はエネルギーを獲得していき、周囲と衝突を繰り返すことで 2 次電子放出を促し、その結果伝導電子の密度も増加する。しかし伝導電子がエネルギーを獲得するにつれて周囲のイオンや原子とは相互作用しにくくなるため、この過程に基づいて伝導電子が達する温度は高々 1 keV とされている。一方、伝導電子の密度が十分高くなると試料表面は金属的な振る舞いをするようになる。照射するレーザーの偏光が p 偏光の時、レーザーパルスの後半はこうした金属的表面と共鳴的に相互作用することにより、伝導電子はさらに効率よくレーザーのエネルギーを吸収することになる（共鳴吸収）<sup>2),3),19)</sup>。

こうした一連の過程が数 100 fs のレーザーパルス内で誘起され、最終的には周囲のイオンや原子と非弾性散乱する（制動輻射）ことによりブロードな発光スペクトルを有する X 線や、高エネルギー電子がイオンや原子の内殻電子をイオン化した後に特性 X 線を放射することになる。こうしたモデルは、我々が現在も引き続き行っているさまざまな実験（例えばパルス X 線発光強度のレーザー入射角、偏光、チャージ量に対する依存性<sup>20)</sup>、ダブルパルス励起によるパルス X 線の発光強度の増加<sup>21)</sup>）で実証されつつある<sup>22)</sup>。

## 5. ま と め

ここではガラスや高分子材料、水溶液にフェムト秒レーザーを集光照射したときに得られるパルス X 線発生について概観した。パルス X 線の発生機構に関しては、上述の古典吸収や共鳴吸収といった従来のプラズマ物理に関する知識のみならず、試料表面の形状や複数回照射することによる効果といった応用物理学的側面や、酸素や水の多光子吸収イオン化に対する効果といった化学的側面にも着目し議論することを試みつつある。さらに得られたパルス X 線の応用として時間分解 X 線吸収微細構造測定を想定して基礎実験を繰り返しているところである<sup>22)</sup>。ここでは述べなかったが光励起型 X 線管を用いたパルス X 線を励起光とする研究例<sup>10),23)~25)</sup>と併せて、“超高速パルス X 線科学”といった新たな領域が拓かれつつあると期待している。

## 謝 辞

本研究は科学研究費補助金（12750004, 14077202, 16760003）および科学技術振興機構（技術加工、可能性試験）の援助のもとに行われた。また共同研究者である東北大学の学生諸氏（三浦聡文君、尾高英穂君、小野博司君、松島進一君、井田貴仁君、蓬畑健一郎君）、

Liyan Zhao 博士 (COE フェロー), 福島美智子教授 (石巻専修大) の協力のもとに行われたことをここに記し, 深く感謝する。また半導体検出器は, 宇田川康夫先生 (東北大多元研), 菊池昌江先生 (東北福祉大) ならびにセイコーイメージャンドジー社に貸与していただいた。ここに深く感謝する。

### 参考文献

- 1) 三澤弘明, 瀬川浩代, NEW GLASS, 19, 21 (2004).
- 2) I. C. E. Turcu and J. B. Dance, X-rays from Laser Plasmas, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester (1999).
- 3) D. Attwood, Soft X-rays and Extreme Ultraviolet Radiation, Cambridge University Press, Cambridge (1999).
- 4) A. Rousse, C. Rischel and J. -C. Gauthier, Rev. Mod. Phys. 73 (2001) 17; C. Bressler and M. Chergui, Chem. Rev. 104 (2004) 1781; J. R. Helliwell and P. M. Rentzepis, Time-resolved Diffraction, Oxford Science Publications, Oxford (1997).
- 5) K. Hatanaka, K. Yomogihata, H. Ono and H. Fukumura, (2004), submitted to Appl. Surf. Sci.
- 6) 宇田川康夫 編, X線吸収微細構造, 学会出版センター (1999).
- 7) M. Fukushima, K. Hatanaka, H. Ono, S. Matsushima and H. Fukumura, Book of Abstracts in 2nd Euro-Mediterranean Symposium on Laser Induced Breakdown Spectroscopy, F-C1 (2003).
- 8) K. Hatanaka, T. Miura and H. Fukumura, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 3925.
- 9) K. Hatanaka, T. Miura, H. Ono, Y. Watanabe and H. Fukumura, "Science of Super-strong Field Interactions", edited by K. Nakajima and M. Deguchi, p.260 (2002), AIP Conference Proceedings 624, American Institute of Physics.
- 10) 畑中耕治, 三浦聡文, 尾高英穂, 小野博司, 福村裕史, 分析化学 52 (2003) 373.
- 11) S. Baudach, J. Kruger and W. Kautek, レーザー研究 29 (2001) 705.
- 12) 畑中耕治, 小野博司, 福村裕史, 分光研究 52 (2003) 31.
- 13) K. Hatanaka, H. Ono, L. Zhao, M. Fukushima and H. Fukumura, (2004), submitted to IEEE Selected Topics in Quantum Electronics.
- 14) H. Fukumura and K. Hatanaka, E-MRS 2004 Spring Meeting, N-IV.1 (2004).
- 15) 福島美智子, 小野博司, 松島進一, 畑中耕治, 福村裕史, 日本分析化学会第 52 年会, 3P77 (2003); 福島美智子, 蓬畑健一郎, 小野博司, 畑中耕治, 福村裕史, 日本分析化学会第 53 年会, (2004).
- 16) 畑中耕治, 福村裕史, 特開 2003-043198 号. (JST-65-PCT-US, CN).
- 17) 畑中耕治, 福村裕史, 放射線化学 75 (2003) 41.
- 18) K. Hatanaka, T. Miura and H. Fukumura, Chem. Phys. 299 (2004) 265.
- 19) 関口 忠, プラズマ理工学, オーム社 (1999).
- 20) K. Hatanaka, T. Ida, S. Matsushima and H. Fukumura, in preparation.
- 21) K. Hatanaka, H. Ono and H. Fukumura, in preparation.
- 22) K. Hatanaka and H. Fukumura, Book of Abstracts in Physical Chemistry Colloquium 2004 in Sendai (2004), in press.
- 23) 畑中耕治, 福村裕史, 分光研究 50 (2001) 118.
- 24) E. G. Villora, K. Hatanaka, H. Odaka, T. Sugawara, T. Miura, H. Fukumura and T. Fukuda, Solid State Commun. 127 (2003) 385.
- 25) L. Zhao, H. Odaka, H. Ono, S. Kajimoto, K. Hatanaka, J. Hobley and H. Fukumura, submitted to Photochem. Photobio. Sci.; L. Zhao, H. Ono, H. Odaka, S. Kajimoto, K. Hatanaka, J. Hobley, and H. Fukumura, 第 20 化学反応討論会講演要旨集, 2Q29 (2004).