

学位論文（要約）

高次高調波を用いた時間分解位相敏感屈折率計測法の開発  
(Development of a method for time-resolved phase-sensitive  
detection of refractive indices using high-order harmonics)

平成 27 年 12 月博士（理学）申請

東京大学大学院理学系研究科  
物理学専攻  
永久保 祐紀



# 目次

第 1 章	序論	19
1.1	研究の背景	19
1.2	研究の目的	21
1.3	本論文の構成	22
第 2 章	高次高調波発生	23
2.1	高次高調波の背景と原理	23
2.1.1	高次高調波の歴史	23
2.1.2	3 ステップモデル	24
2.1.3	カットオフエネルギー	25
2.1.4	位相整合	25
2.1.5	基本波波長とガス種	26
2.2	本研究における実験装置の構成	29
2.2.1	チタンサファイア再生増幅器	31
2.2.2	光パラメトリック増幅器	32
2.2.3	真空チャンバー	33
2.2.4	分光器	35
2.2.5	ホローカソードランプ	36
2.3	実験結果	37
2.3.1	分光器の分解能	37
2.3.2	分光器の波長較正	39
2.3.3	高次高調波の観測	45
2.3.4	CCD カメライメージの歪み補正	47
2.4	本章のまとめ	48
第 3 章	二重スリット干渉計による定常状態の屈折率計測	49
3.1	金属アルミニウムの光学応答	49
3.2	干渉計の原理	51
3.2.1	干渉測定 of 先行研究	51
3.3	実験装置の構成	57

3.3.1	二重スリットサンプル . . . . .	57
3.3.2	サンプル保持・移動装置 . . . . .	59
3.4	実験結果 . . . . .	61
3.5	解析 . . . . .	63
3.5.1	各次数の干渉縞の切り出し . . . . .	63
3.5.2	位相とビジビリティの抽出 . . . . .	63
3.5.3	屈折率分散 . . . . .	65
3.6	考察 . . . . .	66
3.6.1	アルミニウム酸化膜の影響 . . . . .	66
3.6.2	分光エリプソメトリーによる酸化膜厚測定 . . . . .	72
3.6.3	高調波光源の位置揺らぎや二重スリットの配置精度の影響 . . . . .	74
3.6.4	位相の決定精度 . . . . .	78
3.7	本章のまとめ . . . . .	79
第4章	ポンプ・プローブ時間分解屈折率計測 . . . . .	81
4.1	ポンプ・プローブ時間分解測定の実験装置 . . . . .	81
4.2	実験装置の構成 . . . . .	84
4.2.1	同軸波面分割型ポンプ・プローブ装置 . . . . .	87
4.2.2	ポンプ・プローブ遅延時間の計算 . . . . .	88
4.2.3	遅延ゼロ点測定装置 . . . . .	94
4.2.4	顕微カメラ光学系 . . . . .	98
4.2.5	ビームポインティングモニター装置 . . . . .	99
4.3	実験結果 . . . . .	100
4.4	解析 . . . . .	105
4.4.1	位相差分の抽出 . . . . .	105
4.4.2	基本波ビームポインティングの揺らぎの補正 . . . . .	107
4.4.3	ポンプ・プローブ位相差分の過渡変化 . . . . .	109
4.5	考察 . . . . .	111
4.5.1	ポンプ照射によるサンプルの劣化 . . . . .	111
4.5.2	位相差分の理論値 . . . . .	113
4.5.3	ポンプによる試料の厚さ方向の熱膨張の影響 . . . . .	121
4.5.4	位相差分のオフセット除去 . . . . .	123
4.6	本章のまとめ . . . . .	130
第5章	ポンプ・プローブ時間分解屈折率計測の改良 . . . . .	131
5.1	実験装置の構成 . . . . .	131
5.1.1	OPA を用いた波長可変高次高調波 . . . . .	131
5.1.2	同軸波面分割型ポンプ・プローブ装置の再設計 . . . . .	137

---

5.1.3	基本波ビームポインティングの安定化 . . . . .	139
5.2	系統誤差の検討 . . . . .	144
5.2.1	CCD カメライメージごとの高調波エネルギーのドリフトの効果 . . . . .	144
5.2.2	CCD カメラの配置が分光器に対して僅かに傾いている効果 . . . . .	147
5.2.3	CCD カメライメージの鉛直方向の歪みの効果 . . . . .	150
5.2.4	CCD カメライメージの歪み補正が A1 の L 端以外のエネルギーでは完全でないことによる効果 . . . . .	152
5.3	解析法の改善 . . . . .	154
5.3.1	位相差解析法の検討 . . . . .	154
5.3.2	位相計測性能と検出限界 . . . . .	158
5.4	実験結果 . . . . .	161
5.5	考察 . . . . .	166
5.5.1	二重スリットのサイズの最適化 . . . . .	166
5.6	本章のまとめ . . . . .	168
第 6 章	まとめと今後の展望 . . . . .	169
参考文献	. . . . .	175



# 目次

1.1	金属の EUV 光 (高次高調波) に対する応答 . . . . .	21
2.1	3 ステップモデルの概念図 (参考文献 [11] より) …(a) トンネル電離、(b) 加速往復、 (c) 再結合・光子放出 . . . . .	24
2.2	トンネル電離から再結合までの電子の軌跡とレーザー電場 (参考文献 [12] より) … 電子の軌跡はレーザーパルスの振動電場に対するトンネル電離のタイミングの違いに よって様々に分かれるが、Long trajectory と Short trajectory の中間、青で示され た Cut-off trajectory が最も高エネルギーの光子を放出する軌跡である。 . . . . .	24
2.3	高次高調波のスペクトルの代表例 (参考文献 [17] J. J. Macklin et al. より) …800 nm, 15 mJ, 125 fs の基本波を集光して $10^{15}$ W/cm <sup>2</sup> のピーク電場でネオンガスを励 起し、高次高調波の観測に成功した報告。 . . . . .	26
2.4	位相整合の概念図 (参考文献 [13] より) . . . . .	27
2.5	ガス種による高次高調波強度比較 (参考文献 [16] より) . . . . .	28
2.6	位相整合条件による高次高調波のカットオフエネルギーの基本波波長・ガス種依存性 (参考文献 [13] より) . . . . .	28
2.7	高調波発生用光源部分セットアップ上面図 . . . . .	29
2.8	HHG 発生用チャンバー部分セットアップ上面図 . . . . .	30
2.9	チタンサファイア再生増幅器の出力の SPIDER 測定結果例 . . . . .	31
2.10	OPA の出力パワーの設定波長依存性 (チタンサファイア再生増幅器の出力 11W を入 力したときの出力パワー実測値) . . . . .	33
2.11	OPA の出力ビーム直径と水平・鉛直ダイバージェンスを調整するための拡大光学系 上面図 . . . . .	33
2.12	拡大光学系後の 2 点 (Z = 620 mm、4080 mm) におけるナイフエッジ法を用いた OPA 1300 nm 測定結果 . . . . .	34
2.13	真空チャンバー図面 (真空光学株式会社より) . . . . .	35
2.14	ガスノズル付近図面 (真空光学株式会社より) . . . . .	36
2.15	分光器のジオメトリ図面 (参考文献 [19] より) . . . . .	37
2.16	CCD カメライメージの例 (図 2.27 と同一) . . . . .	37

2.17	高次高調波検出効率の各ファクター (赤: Al フィルター透過率、紫: Zr フィルター透過率、青: グレーティング回折効率、緑: CCD カメラ量子効率) … Al、Zr の透過率は参考文献 [21] The Center for X-Ray Optics (CXRO) のウェブサイトより、トロイダルグレーティングの回折効率と X 線 CCD カメラの量子効率はスペックシートより取得した。 . . . . .	38
2.18	参考文献 [20] による Ne III (Ne <sup>+2</sup> イオン) 輝線データ . . . . .	39
2.19	納入時の分光器による Ne III 輝線測定結果 (エネルギー分解能: 630 meV) . . . . .	40
2.20	分光器のトロイダルグレーティングによる波長 17 nm 単色光の回折・結像の数値シミュレーション結果 … カラースケールは伝播する光の強度分布に対応する。 . . . . .	40
2.21	CCD カメラ位置最適化後の分光器による Ne III 輝線測定結果 (エネルギー分解能: 310 meV) … 図 2.20 から分かるように、カメラ位置をトロイダルグレーティングに近づけているので -1 次回折輝線の X 位置はシフトしている。 . . . . .	41
2.22	ホローカソードランプのスペクトルと参考文献 [20] による Ne II (Ne <sup>+1</sup> イオン) 輝線との対応 . . . . .	42
2.23	ホローカソードランプのスペクトルと参考文献 [20] による Ne III (Ne <sup>+2</sup> イオン) 輝線との対応 . . . . .	43
2.24	ホローカソードランプのスペクトルと参考文献 [20] による Ne IV (Ne <sup>+3</sup> イオン) 輝線との対応 . . . . .	43
2.25	式 (2.3) の実験波長を変換するために求めた較正曲線 . . . . .	44
2.26	OPA の波長 1300 nm の出力を基本波としてアルゴンガスジェットに集光して発生させた高次高調波の CCD カメライメージ (集光強度 $5 \times 10^{14}$ W/cm <sup>2</sup> 、60 s 積算、分光器スリット 60 $\mu$ m、アルミニウムフィルターにより基本波除去) . . . . .	45
2.27	波長 800 nm の基本波をネオンガスジェットに集光して発生させた高次高調波の CCD カメライメージ (集光強度 $2 \times 10^{15}$ W/cm <sup>2</sup> 、10 s 積算、分光器スリット 10 $\mu$ m、ジルコニウムフィルターにより基本波除去) . . . . .	46
2.28	各高次高調波のスペクトル形状 … 青線は図 2.26、赤線は図 2.27 から抽出したスペクトル。両者で測定条件が異なるため、縦軸強度は個別に正規化している。ここでは CCD カメライメージのバックグラウンドは差し引いていない。 . . . . .	46
2.29	高次高調波の CCD カメライメージの歪み補正 … イメージ上の高調波の形状 (黒の点線) が鉛直にまっすぐな直線に変換されるように、イメージの各ピクセル行を X 方向にずらして画像補正をかけた。 . . . . .	47
3.1	参考文献 [22] Aleksandar D. Rakic より、EUV 領域におけるアルミニウムの屈折率の波長依存性 … 黒線は吸収測定による屈折率虚部の実測値、赤線は Kramers-Kronig 変換により計算した屈折率実部。 . . . . .	50
3.2	二重スリット干渉計の模式図 . . . . .	51
3.3	参考文献 [23] C. Chang et al. より、複素屈折率の直接測定を可能にする EUV 干渉計セットアップ . . . . .	52

3.4	参考文献 [23] C. Chang et al. より、アルミニウム試料の複素屈折率測定結果…屈折率の実部と虚部はそれぞれ独立に測定した結果であるが、同じエネルギー位置でアルミニウムの L 端の特徴的構造が見られ、両者が密接に関係していることが分かる。 . . .	54
3.5	参考文献 [24] Lucy A. Wilson et al. より実験のセットアップ . . . . .	55
3.6	参考文献 [24] Lucy A. Wilson et al. よりアルミニウムの屈折率実部（上図）、虚部（下図）測定結果…測定値は他の報告と比較して CXRO のデータと良い一致を示している。 . . . . .	56
3.7	定常状態の屈折率計測実験のチャンバー部分セットアップ上面図 . . . . .	57
3.8	クアッドスリットサンプルのジオメトリ . . . . .	58
3.9	サンプルの製作手順（断面図） . . . . .	58
3.10	サンプルを保持・移動させるピエゾモーターの固定 . . . . .	60
3.11	試料なし二重スリットによる高調波の干渉縞イメージ . . . . .	61
3.12	試料あり二重スリットによる高調波の干渉縞イメージ . . . . .	62
3.13	試料あり/なし二重スリットによる 75 次高調波の干渉縞グラフ（黒：実験データ、青：フィッティング曲線） . . . . .	64
3.14	屈折率分散（実部）の測定結果とアルミニウムの文献値（参考文献 [26]） . . . . .	65
3.15	屈折率分散（実部）の測定結果とアルミニウム酸化物の文献値（参考文献 [27]） . . . . .	66
3.16	アルミニウム+酸化物の酸化膜厚 $d_{Al_2O_3}$ をパラメータとして有効屈折率（実部）の計算値を実験値にフィットした結果 . . . . .	67
3.17	フィットした有効屈折率（実部）の計算値を装置関数で畳み込んだ結果と実験値の比較	68
3.18	干渉縞のビジビリティのエネルギー依存性測定結果 . . . . .	69
3.19	アルミニウム+酸化物（参考文献 [26]、[27]）の有効屈折率（虚部）の計算値と実験値	70
3.20	有効屈折率（虚部）の計算値を装置関数で畳み込んだ結果と実験値の比較 . . . . .	71
3.21	エリプソメーターによるアルミニウム薄膜試料の測定結果（アジマス角 D の波長依存性） . . . . .	72
3.22	エリプソメーターによるアルミニウム薄膜試料の測定結果（楕円率角 Y の波長依存性）	73
3.23	二重スリット干渉の 2 次元模式図 . . . . .	74
3.24	フレネル回折の原理（図：参考文献 [28] より）…スクリーンまでの距離が十分大きいという近似は使わず、最もプリミティブな計算式を用いた。 . . . .	74
3.25	点光源の位置が上にずれた場合の模式図 . . . . .	75
3.26	点光源の位置が上にずれた場合の干渉縞の変化の計算結果 . . . . .	75
3.27	二重スリットに上下のあおり角度 $\phi$ がついていた場合の模式図 . . . . .	76
3.28	二重スリットの上下スリット間に段差がついていた場合の模式図 . . . . .	76
3.29	二重スリットの上下スリット間に段差がついていた場合の干渉縞の変化の計算結果 . . . . .	77
3.30	波長 1300 nm の基本波 + Ar ガスから波長 800 nm の基本波 + Ne ガスに変えて最適化した場合のアルミニウムの L 端付近の位相精度の比較 . . . . .	78
4.1	マッハツェンダー干渉計型ポンプ・プローブ装置の模式図 . . . . .	82

4.2	試料のポンプに対する応答の時間スケールが測定的时间分解能より十分に長い場合、ポンプ・プローブ測定値の遅延時間依存性の典型例 . . . . .	83
4.3	ポンプ・プローブ時間分解屈折率計測実験のセットアップ上面図 . . . . .	85
4.4	サンプル付近を拡大したセットアップ上面図 . . . . .	86
4.5	同軸波面分割型ポンプ・プローブ装置のセットアップ側面図 . . . . .	87
4.6	同軸波面分割型ポンプ・プローブ装置のセットアップ上面図 . . . . .	88
4.7	CAD ソフト (Autodesk Inventor) によるポンプ・プローブ装置のジオメトリシミュレーション . . . . .	89
4.8	光が角度 $\alpha$ に傾いた厚み $t_{in}$ の石英プレートを透過するときのパス . . . . .	90
4.9	外側プレートが 3.8 mm 厚のときのポンプ・プローブ遅延時間と内側プレート角度の関係 . . . . .	90
4.10	外側石英プレート 1 種の厚みの計測に用いた光学顕微鏡イメージ . . . . .	91
4.11	BK7 ガラス製凹レンズの厚みの計測に用いた光学顕微鏡イメージ…右側に見えるのは貼り付けた土台の波面分割マスクである。実測できるのは外縁部の厚みであるため、3 方向からの計測値とスペック上の曲率半径 77.85 mm から中央 (最薄部) の厚み $t_{lens}$ を求めた。 . . . . .	92
4.12	4.3 節のデータ取得時のポンプ・プローブ遅延時間と内側プレート角度の関係…角度が大きくなるとプレートのエッジがポンプビームを一部クリップしてしまうため、実験的に使用可能な角度の上限は $40^\circ$ 程度、遅延時間-180 fs~+112 fs の範囲である。 . . . . .	93
4.13	電場 1 次相関測定により弱い干渉縞が観測されたプロファイラーイメージ (内側プレート角度 $11.88^\circ$ ) . . . . .	95
4.14	電場 1 次相関測定により強い干渉縞が観測されたプロファイラーイメージ (内側プレート角度 $17.88^\circ$ ) . . . . .	96
4.15	電場 1 次相関測定による干渉縞のビジビリティの内側プレート角度依存性 . . . . .	97
4.16	ポンプ光の有無によるサンプル表面を撮影した顕微カメラ画像の比較 . . . . .	98
4.17	ビームポインティングモニター結果 (赤: 各時刻のビームスポット鉛直位置、青: 50 秒間の平均位置) . . . . .	99
4.18	遅延時間オフセット +46 fs (内側プレート角度 $18.5246^\circ$ )、ポンプありの CCD カメライメージ (全体図、50s 積算、分光器スリット $150 \mu\text{m}$ )、データセット 10/29 . . . . .	100
4.19	遅延時間オフセット +46 fs (内側プレート角度 $18.5246^\circ$ )、ポンプありの CCD カメライメージ (拡大図)、データセット 10/29 . . . . .	101
4.20	遅延時間オフセット +46 fs (内側プレート角度 $18.5246^\circ$ )、ポンプなしの CCD カメライメージ、データセット 10/29 . . . . .	101
4.21	遅延時間オフセット +106 fs (内側プレート角度 $4.6018^\circ$ )、ポンプありの CCD カメライメージ、データセット 10/29 . . . . .	102
4.22	遅延時間オフセット +106 fs (内側プレート角度 $4.6018^\circ$ )、ポンプなしの CCD カメライメージ、データセット 10/29 . . . . .	102

4.23	遅延時間オフセット +21 fs (内側プレート角度 21.8704°)、ポンプありの CCD カメライメージ (分光器スリット 100 $\mu\text{m}$ )、データセット 10/30 . . . . .	103
4.24	遅延時間オフセット +21 fs (内側プレート角度 21.8704°)、ポンプなしの CCD カメライメージ、データセット 10/30 . . . . .	103
4.25	遅延時間オフセット +46 fs (内側プレート角度 18.5246°)、ポンプありの CCD カメライメージ、データセット 10/30 . . . . .	104
4.26	遅延時間オフセット +46 fs (内側プレート角度 18.5246°)、ポンプなしの CCD カメライメージ、データセット 10/30 . . . . .	104
4.27	ポンプの有無それぞれの規格化された干渉縞 (47 次高調波、内側プレート角度 18.5246°、遅延時間オフセット +46 fs) . . . . .	106
4.28	ポンプによる相対差分の実験データ (赤) とフィッティング結果 (青) …これらの処理を測定した各高調波次数ごとに行い、ポンプによる位相差分 $\Delta\theta$ のエネルギー依存性を得た。 . . . .	106
4.29	ポンプなし同士の位相差分の実験データ . . . . .	107
4.30	ポンプなし同士の位相差分のグラウンドレベルがゼロとなるような片方の干渉像の Y 移動量を逆算 . . . . .	108
4.31	干渉像の Y 移動量から換算したビームポインティングの移動 (黒) とビームポインティングモニターの実測値 (赤) . . . . .	108
4.32	各遅延時間オフセットにおける位相差分の解析結果…各グラフの最も高次 (高エネルギー) のデータ点は高調波強度が特に弱いためエラーが大きい。 . . . .	109
4.33	47 次高調波による位相差分の遅延時間オフセット依存性 . . . . .	110
4.34	アルミニウム試料の透過率曲線の経時変化 . . . . .	111
4.35	サンプル交換後の透過率曲線 . . . . .	112
4.36	金属アルミニウムの近赤外ポンプ・EUV プローブに対する応答 . . . . .	114
4.37	L 端付近の吸収スペクトル計算値の電子温度による違い . . . . .	115
4.38	L 端付近の屈折率分散計算値の電子温度による違い . . . . .	115
4.39	L 端付近の屈折率計算値の電子温度加熱による変化 . . . . .	116
4.40	装置関数でコンボリューションした電子温度加熱による屈折率変化計算値 . . . . .	116
4.41	ポンプの 1 パルスによる試料の電子温度の変化の深さ依存性 . . . . .	117
4.42	厚さ 20 nm、電子温度 6500 K への加熱の場合の位相差分計算値 (緑線) . . . . .	117
4.43	各電子温度における L 端付近の屈折率分散計算値 . . . . .	118
4.44	各電子温度から 10000 K への加熱の場合の位相差分計算値 . . . . .	119
4.45	電子温度、格子温度がともに上昇する場合の温度上昇の深さ依存性 . . . . .	119
4.46	格子温度上昇による L 端のシフト 0.2 eV を仮定した場合の位相差分 . . . . .	120
4.47	格子温度上昇による L 端のシフト 1.0 eV を仮定した場合の位相差分 . . . . .	120
4.48	ポンプ 1 パルスで試料に吸収される熱量の深さ依存性 . . . . .	121
4.49	試料の温度上昇 (左軸) と熱膨張 (右軸) の深さ依存性 . . . . .	122
4.50	ポンプによる試料の厚さ方向の熱膨張が位相差分に与える影響の計算結果 . . . . .	122

4.51	遅延時間オフセット +46 fs において同一条件で連続で取得した 4 回の位相差分データセット 10/13 (積算時間 200 s) . . . . .	123
4.52	4 回の位相差分スペクトルをフーリエ変換して AC 成分、DC 成分に分けた結果 . . . . .	124
4.53	図 4.33 のグラフをフーリエ変換して AC 成分のみ取り出した位相差分の遅延時間オフセット依存性 . . . . .	125
4.54	図 4.53 の 41 次高調波による位相差分の遅延時間オフセット依存性 . . . . .	126
4.55	図 4.53 の 43 次高調波による位相差分の遅延時間オフセット依存性 . . . . .	126
4.56	図 4.53 の 45 次高調波による位相差分の遅延時間オフセット依存性 . . . . .	127
4.57	図 4.53 の 47 次高調波による位相差分の遅延時間オフセット依存性 . . . . .	127
4.58	図 4.53 の 41 次高調波による位相差分の遅延時間オフセット依存性 . . . . .	128
4.59	図 4.53 の 51 次高調波による位相差分の遅延時間オフセット依存性 . . . . .	128
4.60	図 4.53 の 53 次高調波による位相差分の遅延時間オフセット依存性 . . . . .	129
5.1	ポンプ・プローブ時間分解屈折率計測の改良セットアップ上面図 . . . . .	132
5.2	改良型ガスノズル付近図面 (真空光学株式会社より) . . . . .	133
5.3	OPA 654 nm 基本波を用いた高次高調波のスペクトルの基本波チャープ (透過素子厚) 依存性 . . . . .	134
5.4	OPA 654 nm 基本波を用いた高次高調波のスペクトルの基本波チャープ (透過素子厚) 依存性 (拡大図) . . . . .	134
5.5	外側プレートを入れないときの OPA 654 nm 基本波の SPIDER 測定結果 . . . . .	135
5.6	3.2 mm 厚外側プレートを透過させたときの OPA 654 nm 基本波の SPIDER 測定結果	135
5.7	OPA 660 nm 基本波を用いた高次高調波のスペクトルと 800 nm 基本波の比較 . . . . .	136
5.8	再配置した同軸波面分割型ポンプ・プローブ装置のセットアップ上面図 . . . . .	137
5.9	OPA660 nm 基本波に対応して再設計した遅延プレート配置によるポンプ・プローブ遅延時間と内側プレート角度の関係 . . . . .	138
5.10	再設計した遅延プレートの電場 1 次相関測定による干渉縞ビジビリティの内側プレート角度依存性 . . . . .	138
5.11	ビームポインティング安定化機構の PSD2 周辺配置 . . . . .	139
5.12	ビームポインティング安定化導入後の位相差分揺らぎ (600 s 積算、ポンプなし同一条件連続 4 回) . . . . .	141
5.13	ビームポインティング安定化機構をロックしているときの PSD2 におけるビームスポット位置の揺らぎ . . . . .	142
5.14	同一条件でビームポインティング安定化ロックあり・なしでの位相差分比較 (5.3.1 節の新解析法、660 nm 基本波、600 s 積算) . . . . .	143
5.15	ポンプなし同一条件、600 s 積算イメージ連続 4 回で観測された高調波エネルギーのドリフト . . . . .	144
5.16	高調波エネルギーの変化による干渉像のピッチの変化の数値シミュレーション . . . . .	145
5.17	干渉像のピッチの変化前後の相対差分 . . . . .	146

5.18	1° 傾いた CCD 面上でシミュレーション生成した波長分解なしの干渉像 . . . . .	147
5.19	CCD イメージからの干渉像の切り出し . . . . .	148
5.20	CCD カメラの傾きと高調波エネルギーの変化による干渉像の変化の数値シミュレーション . . . . .	148
5.21	干渉像の変化前後の相対差分 . . . . .	149
5.22	メッシュの影が映った CCD イメージ (1300 nm 基本波の高調波をメッシュサポート付きアルミニウムフィルターに透過) . . . . .	150
5.23	メッシュの影の間隔と波長の関係 . . . . .	151
5.24	CCD イメージの歪み補正の基準次数を変えたときの位相差分データの比較 . . . . .	153
5.25	OPA 660 nm 基本波、同一条件 (ポンプなし) で連続取得した 35 次高調波の干渉縞 (1 回目: 赤・左軸、2 回目: 青・右軸) . . . . .	154
5.26	OPA 660 nm 基本波、同一条件 (ポンプなし) で連続取得した 37 次高調波の干渉縞 (1 回目: 赤・左軸、2 回目: 青・右軸) . . . . .	155
5.27	OPA 660 nm 基本波、同一条件 (ポンプなし) で連続取得した 39 次高調波の干渉縞 (1 回目: 赤・左軸、2 回目: 青・右軸) . . . . .	155
5.28	OPA 660 nm 基本波、同一条件 (ポンプなし) で連続取得した 41 次高調波の干渉縞 (1 回目: 赤・左軸、2 回目: 青・右軸) . . . . .	156
5.29	OPA 660 nm 基本波、同一条件 (ポンプなし) で連続取得した 43 次高調波の干渉縞 (1 回目: 赤・左軸、2 回目: 青・右軸) . . . . .	156
5.30	解析法による位相差分スペクトルの比較 . . . . .	157
5.31	同一条件の連続積算回数による干渉像比較 . . . . .	159
5.32	位相誤差の積算回数依存性 . . . . .	160
5.33	位相誤差の積算回数依存性 (両対数) . . . . .	160
5.34	ポンプ 1 パルスで試料に吸収される熱量の深さ依存性の比較 . . . . .	161
5.35	各遅延時間における OPA 659 nm 基本波による位相差分スペクトル . . . . .	163
5.36	遅延時間 +10 fs における OPA 659 nm 基本波による 41 次高調波の干渉縞 (ポンプあり: 赤・左軸、ポンプなし: 青・右軸、ポンプありフィッティング信頼区間: 黄色、ポンプありなしフィッティング信頼区間: 緑色) . . . . .	164
5.37	OPA 659 nm 基本波による位相差分の遅延時間依存性 . . . . .	164
5.38	遅延時間 +10 fs において OPA 波長を動かしたときの位相差分スペクトル . . . . .	165
5.39	二重スリットの形状 (スリット幅、スリット間隔) と位相検出精度の関係のシミュレーション結果 . . . . .	167



# Abstract

強い短パルスレーザーを希ガスに集光することでレーザー光の光子エネルギーの何十倍もの光子エネルギーを持つ光を発生させる高次高調波発生により、真空紫外から軟 X 線領域までの幅広いエネルギー範囲で高いコヒーレンスを持つ光源を得る技術が注目を集めている。この光を用いたポンプ・プローブ時間分解測定を始めとした物性実験への応用が進みつつある。本研究では、固体の伝導電子のアト秒領域の超高速ダイナミクスを捉えることを目指して、高次高調波を光源に用いた時間分解測定への応用が可能な屈折率計測手法を確立するために、二重スリット干渉計による位相敏感な計測装置を開発した。高い空間コヒーレンスを持つ光が二重スリットを透過するとヤングの干渉像が生じるが、二重スリットの片側にアルミニウム薄膜試料を貼りつけたサンプルの干渉像の明暗度と位相から、各々のスリットを透過した光の強度比と光路差を求め、試料の複素屈折率分散を計測することができる点に着目した。

まず位相敏感屈折率計測の前段階として、高次高調波発生の基本波となるチタンサファイア再生増幅器、高調波発生装置や高調波のキャラクタリゼーションを行う分光器の特性を理解し、光パラメトリック増幅器 (OPA) の導入と調整、分光器の分解能向上や波長較正といった改善を通じて、本研究の屈折率計測に堪えうるパフォーマンスを発揮できるよう装置を最適化した。

次に計測実験の第一段階として、定常状態にある試料の屈折率計測を行った。OPA の出力を基本波として用いることで、高次高調波の波長を可変にすることができる。このことを利用して、片側にアルミニウム薄膜試料を貼った二重スリットの干渉像を観測し、屈折率の実部と虚部を同時に測定した。OPA の波長設定を変え高次高調波のエネルギーを万遍なく動かして、アルミニウムの L 殻吸収端 72.8 eV 周辺の屈折率分散の詳細を明らかにした。実験結果は試料表面の酸化膜の効果を加味すると文献値と整合したことから、試料の屈折率分散を正しく測定できることが確認できた。

そしてその成果を踏まえて、時間分解測定への応用について検討した。同軸波面分割型ポンプ・プローブの手法を取り入れ、ポンプ・プローブ時間分解測定用の装置を構築、追加した。リング状のマスクによって波面分割された外側の基本波は Ne ガスに集光、高次高調波を発生する一方、内側の励起光は透過する石英プレートの角度を変えることでポンプ・プローブの遅延時間を制御しつつ、凹面レンズによりダブルスリット (サンプル) に集光するような配置とした。遅延時間ゼロ点の前後で、ポンプの有無による二重スリット干渉像の位相差分、すなわちポンプ光によるアルミニウムの L 端付近の屈折率変化の遅延時間依存性を測定した。

さらにポンプ・プローブ実験系の問題点を検討し、系統誤差を抑えるビームポインティング安定化機構の導入、ポインティング以外の要因の検討、解析手法の改善といった改良を加えた。それによっ

て現在の装置の位相差分検出性能を正しく評価できるようになり、OPA のシグナル光の第二高調波波長 660 nm の基本波による高調波干渉像では、600 s 積算で 66 mrad の精度を確認した。また、位相の検出限界は干渉像のモデル関数の適合度により制限されることを明らかとし、今後の課題として、モデル関数の改善による検出限界向上の道筋を示した。

将来的な展望としては、固体の伝導体電子の超高速ダイナミクスにアクセスするツールや、EUV リソグラフィ用光学素子設計のための屈折率実部の精密計測手法に関わる重要な役割を果たすことが期待される。

---

The technique to acquire highly coherent light source ranging from EUV to soft X-ray using high-order harmonics generation by focusing an intense short pulse laser to rare gas jet and multiplying the photon energy by several tens of times has attracting much attention, being applied to many experiments studying physical properties, such as pump-probe time-resolved measurements. In this thesis, we developed a phase-sensitive detector with double slit interferometer to establish the method of measuring refractive indices using light sources of high harmonics enabling pump-probe time-resolved measurements.

Prior to the measurement, we understood properties of a Ti:Sapphire regenerative amplifier outputting fundamentals, high harmonic generation equipments and a spectrometer characterizing high harmonics, and improved the setup by introducing optical parametric amplifier (OPA), raising the resolution and calibrating wavelength of the spectrometer, in order to get enough performance for the measurement.

As the first stage of the measurement, we conducted static detection of refractive indices. Taking advantage of OPA, we got wavelength tunable high harmonics and measured complex refractive index of aluminum observing interference patterns by double slit, one side of which is covered by a sample of aluminum film. Tuning energy of high harmonics by OPA wavelength enabled us to reveal details of the dispersion near L-edge (72.8 eV) of aluminum. We confirmed that our detector correctly measured the dispersion of refractive indices of the sample.

Based on these achievements, the method progressed to the second stage of time-resolved measurements. We adopted wavefront splitting pump-probe and setting up apparatus enabling precise control of pump-probe delays and stabilizing conditions for control experiments. We measured the phase difference between interference patterns with and without pump and observed a time dependence of refractive index of pumped aluminum near the L-edge. Furthermore, investigating problems of this pump-probe system, we added several improvements such as introducing beam pointing stabilizer for reduction of the systematic errors, discussing and estimating other error factors, correcting the analysis process. These improvements enabled us to estimate present performance of phase difference detection at 66 mrad by 600 second accumulation. In addition, we clarified that the phase detection limit is determined by goodness of fit of our fringe function and showed the route to improve the limitation by betterment of the fringe function. In the future our achievement might play an important role in a tool accessing the ultrafast dynamics of conduction electrons in solids or a precise measurement of the real part of refractive indices for designing optical components of EUV photolithography.



# 第 1 章

## 序論

本章では本研究の背景や目的を述べ、論文の構成を紹介する。

### 1.1 研究の背景

X 線は、 $\gamma$  線に次ぐ超短波長の電磁波で、分子から原子の大きさに相当する波長を持つので、物質の分子・原子スケールにおける構造やダイナミクスを直接観測することができる。静的、定常的な対象であれば、ミクロスケールで観測するには電子顕微鏡など他の方法を用いることができるが、動的な対象のスナップショットを撮って時間変化を追跡するにはタイミング制御された超短パルス X 線が不可欠である。X 線を用いた分光計測は今後も基礎科学から製造業や IT 産業、医療分野まで、非常に多様な応用可能性を秘めている。X 線の波長域では、予てから放射光光源を用いて研究が行われてきた。放射光は加速した荷電粒子の軌道を曲げ、シンクロトロン放射によって放出された光を光源とするものだが、SPring-8 に代表される放射光では、分子・原子レベルの観測ができるような高い光子エネルギーと強度（輝度）を達成するために装置の巨大化が進んだ。一方で、放射光とは異なる新たな手法によるコヒーレント高強度光源が探究された。

その中で残った有力候補の一つが、X 線自由電子レーザー (XFEL) という方式である。アンジュレータという磁石の N 極 S 極を交互に配置した装置で、中を通る電子を規則的に揺することで、シンクロトロン放射によりコヒーレント X 線を発生させる。日本では SACLA と呼ばれる巨大プロジェクトが進行中で、X 線波長の発振に成功した。そしてもう一つの方法が高強度超短パルスレーザーを用いた高次高調波発生 (HHG: High-order Harmonic Generation) である。詳しい原理は第 2 章にて後述するが、希ガスに極めて高いピーク強度を持つ短パルスレーザーを集光照射すると、集光点の強電場によってガス原子から電子がトンネル電離する現象が起こる。電場が同じ向きになっている間、電離した電子は原子から離れる向きに加速され続けるが、やがてレーザー電場は逆転するので、今度は逆方向に加速される。こうして往復してきた電子は原子に再び捕らえられ、光電場による加速によって得た余分なエネルギーとイオン化エネルギーを光子として放出する。この光のスペクトルは、励起波長の奇数分の 1 の各波長にピークが立つ分布となるが、この奇数の最大値が数十以上にも及ぶため、高次高調波と呼ばれている。

この高次高調波を XFEL と比較すると、まず波長帯が異なっている。SACLA 等の XFEL は数 nm

以下のオーダーだが、高次高調波は数十 nm 以上のオーダー、軟 X 線あるいは極端紫外線 (EUV) の領域にあたる。そのため用途も差別化されており、XFEL は主にナノスケール、個々の原子・分子の構造や反応の観測、あるいはパルスエネルギーの大きさを生かして真空を試料とした素粒子分野や非線形量子光学の実験に用いられる。対して高次高調波は吸収分光や光電子分光、数十 nm スケールの巨大分子を見る顕微鏡等への応用が検討されている。パルスエネルギーは高次高調波より XFEL の方が大きい一方、サブフェムト秒スケールというパルス幅の短さにより高次高調波の方がピーク強度は高い。また、XFEL は放射光施設と同様に、莫大な土地・時間・費用を要する点が厳しい制約となっているが、一方高次高調波は、テーブルトップなので研究室単位で運用することができる。さらに、高次高調波は従来の放射光と比べて、高輝度で S/N を稼ぎやすい点、高い空間コヒーレンスでそのまま干渉計に使用できる点、レーザーベースなのでジッターの低い高繰り返しパルスとして時間分解測定に応用可能な点がアドバンテージとして挙げられる。自由電子レーザーや軌道放射光とは相補的な新たな光源として近年非常に注目を集めている。

極短パルスレーザーを用いた従来のポンプ・プローブ時間分解測定という観点では、高次高調波光はキャリア周波数が非常に高いため、アト秒領域の超高速ダイナミクスにアクセスしようという試みが台頭しつつある。つまり、高次高調波発生に用いるレーザーパルスと同期させて、時間差を精密に制御してポンプパルスを作り、ポンプパルスで系の励起状態を誘起した直後に高次高調波パルスを入れてプローブする。ポンプとプローブの時間差を変えながら繰り返すことで、対象のポンプに対する振る舞い、特にこれまで観測が難しかった超高速現象による変化を時間的にスイープした描像が得られる。

## 1.2 研究の目的

以上の背景を踏まえて、本研究は、安定的に運用できるようになった高次高調波による EUV 光源の応用として、高次高調波の高い空間コヒーレンスを活用した二重スリット干渉計によって、試料の複素屈折率を測定する位相敏感な計測法とそれを用いた時間分解分光計測法の検討を主題としている。二重スリットの片方に試料となる金属アルミニウムの薄膜を貼ることで、試料の屈折率実部により干渉縞の位相、虚部により明暗度が変化する様子を観測して、試料の EUV 領域の複素屈折率を決定する。

本研究は定常状態の屈折率測定とポンププローブ時間分解測定との2段階で構成されているが、まず定常状態の屈折率測定については、3.2.1 節にて詳述するが、従来屈折率計測に用いられてきた、吸収スペクトルから求めた屈折率虚部の Kramers-Kronig 関係式による変換を用いる方法と異なり、Kramers-Kronig 変換を使わない直接測定となる利点が挙げられる。そこで本装置で定常状態の測定を行い、放射光による屈折率虚部測定から Kramers-Kronig 変換した文献値と照合することで、本装置が試料の屈折率を正しく計測できる性能を持つことを確かめることを目的とした。

次に時間分解測定という観点では、我々は金属の EUV 光に対する応答に着目した。図 1.1 のように、内殻準位とフェルミエネルギー間のエネルギーに共鳴する EUV 光を金属に入射すると、内殻から伝導帯への電子の遷移が生じる。その吸収スペクトルは内殻と伝導帯の結合状態密度で表されるが、線幅の十分狭い内殻準位を選んでやれば吸収スペクトルから伝導帯の情報をとらえることができる。すなわち、EUV 光を用いて伝導帯の状態を探ることができる。

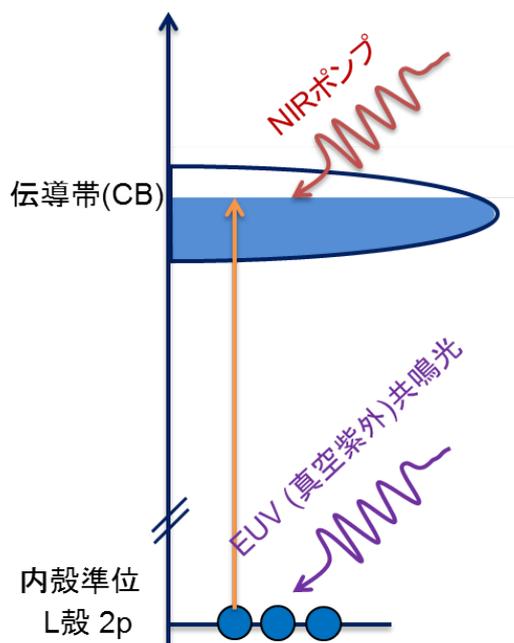


図 1.1 金属の EUV 光 (高次高調波) に対する応答

内殻遷移共鳴を利用した関連の深い先行研究として、固体の電子状態を EUV 内殻共鳴光で観測し、

アト秒の変化を追跡した 2014 年末の研究（参考文献 [1]）が挙げられる。シリコンに強い近赤外光を入射させることでバンド間の遷移を励起し、直後に L 殻に共鳴する EUV 光をプローブ光として当てて、その吸収スペクトルを測定することで近赤外光による伝導電子の生成をアト秒のスケールで捉えたことが述べられている。

一方で本研究では、二重スリットの片方に試料となる金属アルミニウムの薄膜を貼り、可視光パルスでポンプした直後、制御された時間差でプローブとなる高次高調波 EUV パルスを通過させる。すると、ポンプ光の影響でアルミニウムの EUV 領域における屈折率が変調を受けるため、X 線 CCD カメラ受光面に現れるヤングの干渉縞の位相がシフトする。従って、この位相シフトを計測することで、EUV が通った瞬間のアルミニウムの屈折率変化を検出することができる。EUV 光により引き起こされる内殻遷移の終状態であるアルミニウムのフェルミ面付近の電子を、先行するポンプ光により励起することで、電子系の状態が変化し、アルミニウムの屈折率は時間変化すると考えられる。EUV プローブによる位相敏感なポンプ・プローブ分光によりこのダイナミクスを観測することを目指して測定装置を構築し、装置の性能を評価して道筋をつけることが第二の目的である。

### 1.3 本論文の構成

本論文では、まず第 2 章にて高次高調波の原理や、我々の高次高調波発生装置の実験セットアップ、実際に観測された高次高調波のデータを示し、本研究の前提としての光源装置、分光装置の要件を満たすように行った改善点を解説する。次に第 3 章では、その光源を使った二重スリット干渉計により EUV 領域における金属アルミニウムの定常状態の屈折率分散を測定した実験から、放射光光源を用いた先行研究との比較を行って、この屈折率計測手法の妥当性を検討し、二重スリットの片側に貼った試料の屈折率を正確に計測できていることを確認する。続いて第 4 章では、二重スリット干渉計とポンプ・プローブ方式を組み合わせ、アルミニウムの可視光ポンプ直後の屈折率の時間変化を二重スリット干渉像の位相変化として捉える時間分解測定した実験について、ポンプ・プローブ測定の仕組みや実験上の様々な工夫、実験データの解析手法、計測結果の解釈などを議論する。第 5 章では前章の問題点を吟味してポンプ・プローブ測定に新たにいくつかの改善を加えた上で、本装置の位相計測の性能や検出限界の要因について議論する。最後の第 6 章にて全体の流れを改めて振り返り、まとめと展望を述べて締めくくる。

## 第 2 章

# 高次高調波発生

本章では本研究のテーマである位相敏感屈折率計測の準備として、光源となる高次高調波発生のレビュー（2.1 節）および高調波発生やキャラクタリゼーションに関わる実験装置（2.2 節）について解説し、分光器の分解能向上や波長校正（2.3 節）、CCD カメライメージの歪み補正（2.3.4 節）といった工夫を紹介する。

### 2.1 高次高調波の背景と原理

#### 2.1.1 高次高調波の歴史

高次高調波の発見や理論化の歴史は、1960 年のレーザー発振の報告（参考文献 [2]）からすぐに、レーザーを用いた非線形光学現象が観測（参考文献 [3]）されたことに端を発する。1979 年にはキセノン原子に高強度のレーザー光を照射すると、イオン化に必要な最低限な数を超える光子を電子が吸収する超閾電離と呼ばれる現象が報告された（参考文献 [4]）。超閾電離は電子が吸収した光子数に応じた離散的な光電子スペクトルを持っていた。高強度の光照射において低次のピークが消失するのは、原子に束縛された電子のエネルギー準位が光電場によってシフトするためであることが分かり、振動する光電場により電子が得るポンデロモティブエネルギーの重要性が認識された（参考文献 [5]、[6]）。

1980 年代に入り、格段に高いピーク強度のレーザーパルスを得る手法として CPA（チャープパルス増幅）が発明されると、高強度レーザーを照射した原子ガスから非常に高い次数の高調波の発生が観測されることが注目されるようになった（参考文献 [7]）。この高次高調波のスペクトルは離散的ピークの列を成しているが、次数によらず強度が一定のプラトー領域を持ち、ある次数より高次側では強度が指数関数的に減衰するカットオフエネルギーが存在することが特徴である。Kulander（参考文献 [9]）や Corkum（参考文献 [10]）らは高次高調波の発生過程を古典論的に説明する 3 ステップモデルを提案した。3 ステップモデルの詳細は次の 2.1.2 節にて解説する。また、イオン化過程がトンネルイオン化になるか、もしくは超閾電離になるかを判定する指標として Keldysh パラメータが挙げられる（参考文献 [8]）。Keldysh パラメータとは、電子がトンネルイオン化の際に原子のポテンシャルの壁を通過するための時間スケールと、レーザー電場の振動周期との比をとった無次元量であり、特にレーザー波長が可視光付近の場合にイオン化過程を判別する目安として用いられる。

## 2.1.2 3ステップモデル

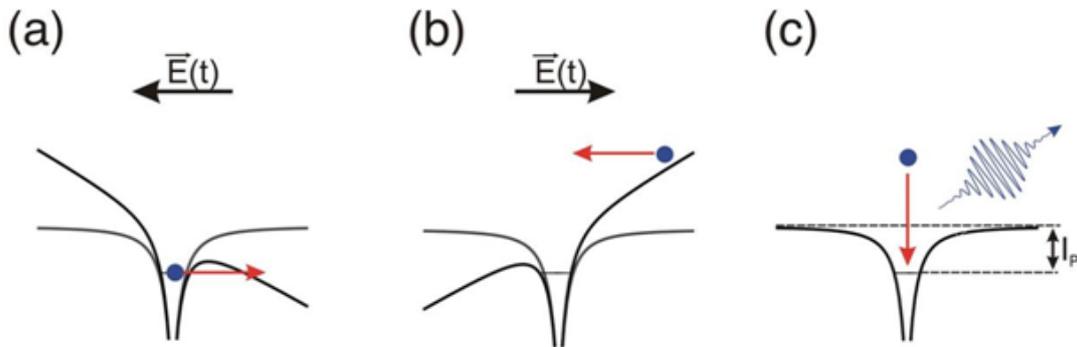


図 2.1 3ステップモデルの概念図（参考文献 [11] より）…(a) トンネル電離、(b) 加速往復、(c) 再結合・光子放出

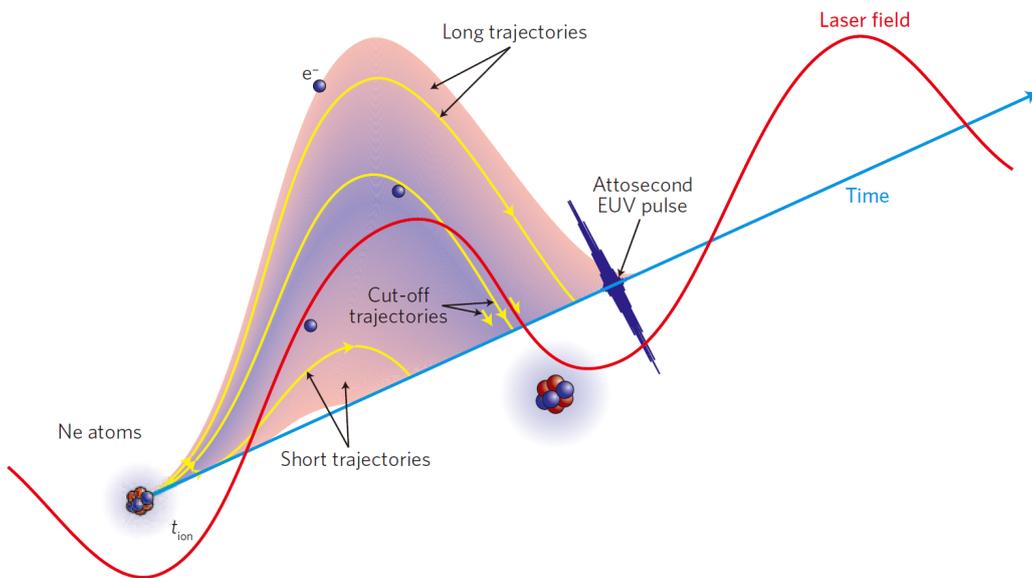


図 2.2 トンネル電離から再結合までの電子の軌跡とレーザー電場（参考文献 [12] より）…電子の軌跡はレーザーパルスの振動電場に対するトンネル電離のタイミングの違いによって様々に分かれるが、Long trajectory と Short trajectory の中間、青で示された Cut-off trajectory が最も高エネルギーの光子を放出する軌跡である。

高次高調波の発生原理は、図 2.1 のような 3 ステップモデルによって説明される。Kulander（参考文献 [9]）や Corkum（参考文献 [10]）によって 1993 年に提唱されたモデルである。希ガスや分子気体にレーザーパルス\*1を集光して当てると、希ガス中の電子が感じる原子ポテンシャルが強いレーザー

\*1 この光を高調波に対応づけて一般に基本波と呼ぶ。

電場で歪められる。このときピークの集光強度が十分に高ければ、電場に引かれてガス原子から電子がトンネル電離を引き起こす。飛び出した電子はレーザー電場の反転と同期して、図 2.2 に見られるように運動し、往復して元のガス原子に衝突、再結合する。その際に電子がレーザー電場による加速から得た運動エネルギーとイオン化エネルギーは余分となるので、その分のエネルギーを持った光子が放出され高次高調波となる。

高次高調波は基本波と同軸に発生するが、そのスペクトル、すなわちエネルギー分布を見ると、基本波の光子エネルギーの奇数倍のみに離散的なピークを持つ。先行研究における典型的なスペクトルを図 2.3 に示す。また全体のエンベロープの形は、ピークの強さがあまり変わらない領域（プラトー領域）と、エネルギーが高くなるに従って指数的に減衰する領域（カットオフ領域）が現れることが知られており、両者の境界となるエネルギー値をその高次高調波の最大エネルギーとしてカットオフエネルギーと呼ぶ。図ではカットオフエネルギーは 111 次 (172 eV) 程度となっており、多数の希ガス原子から放射された高次高調波のマクロな重ね合わせの効果やその位相不整合の様子を示している。このように離散的なスペクトルになる理由としては、時間的な重ね合わせによる説明ができる。前述の 3 ステップモデルのプロセスは、基本波の半周期毎に次々と繰り返されていくが、時間的に前に発生した高次高調波と後に発生した高次高調波が重なってコンストラクティブに干渉するためには、基本波の半周期と高次高調波の周期の半整数個分が等しくなければならない。従って高次高調波の周期は基本波の奇数分の 1、エネルギーで見れば奇数倍という条件になる。例外として、時間幅が極めて短くモノサイクルに近いパルスの基本波に用いた場合は、そのような条件に縛られないので、白色すなわち連続的スペクトルを持った高次高調波が取り出される。

### 2.1.3 カットオフエネルギー

高次高調波のカットオフエネルギー  $E_c = \hbar\omega_{max}$  は、3 ステップモデルから往復する電子の最大エネルギーを得る軌跡を古典的に考えることで、 $U_p$  を電子の Ponderomotive エネルギー、 $I_p$  を Ionization potential として、

$$\hbar\omega_{max} = 3.17U_p + I_p \quad (2.1)$$

と表せる。ここで  $U_p$  は、電子が基本波の振動電場から得る平均のエネルギーであるが、基本波の波長  $\lambda$  およびピーク集光強度  $I$  を用いて、

$$U_p \text{ (eV)} = \frac{e^2 E^2}{4m\omega^2} = 9.33 \times 10^{-14} \times I \text{ (W/cm}^2\text{)} \times (\lambda \text{ (\mu m)})^2 \quad (2.2)$$

と与えられる。

### 2.1.4 位相整合

高次高調波の特性として、第一に高い空間コヒーレンスを持つことが挙げられる。また、変換効率は最適化すると全次数の合計で  $10^{-6}$  にも達する。しかし実際にそのような理想的な高次高調波を取り出すためには、位相整合の問題について注意しなければならない。位相整合とは、図 2.4 のように、基本波の位相と発生する高次高調波の位相を揃えることである。この条件が乱されると高次高調波の

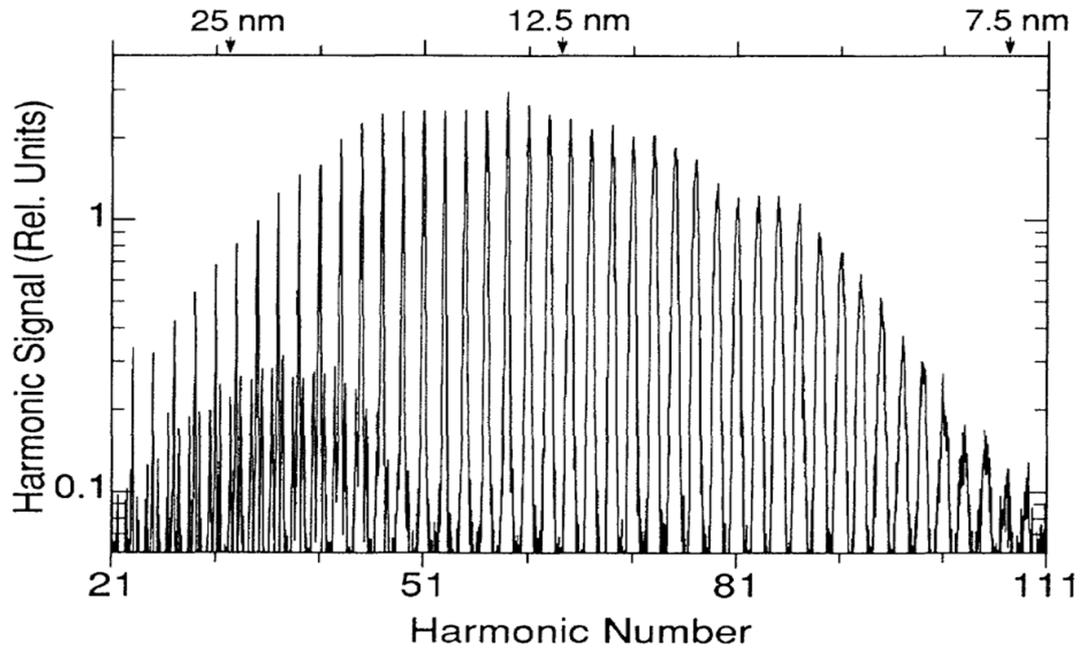


図 2.3 高次高調波のスペクトルの代表例（参考文献 [17] J. J. Macklin et al. より）…800 nm, 15 mJ, 125 fs の基本波を集光して  $10^{15}$  W/cm<sup>2</sup> のピーク電場でネオンガスを励起し、高次高調波の観測に成功した報告。

空間コヒーレンスが損なわれるほか、変換効率の低下や、高次の成分の減衰による実効的なカットオフエネルギーの低下が起こってしまう（参考文献 [13]）。位相不整合の要因としては、集光点のプラズマによる効果、希ガスの基本波における屈折率と高次高調波における屈折率が異なる分散の効果、また空間的なフォーカシングによる Guoy 位相の影響が挙げられる。固体非線形結晶を用いた波長変換過程と同様に、現在、高次高調波発生における位相整合過程の理解が進んでいる。次節で紹介するように、所望の高調波波長の光をコヒーレントな形で得るためには、どのような基本波の波長や希ガスを採用すべきか、疑似位相整合を施す必要があるかといった点を考慮した設計が可能となっている。近年では参考文献 [14] のように、300 eV から 500 eV 付近のいわゆる「水の窓」領域の光子エネルギーや、1 keV を超える光子エネルギーが達成されており、注目に値する。特に 1 keV を超えるエネルギーの高調波発生には、2.1.5 節にて後述する背景から、過度なイオン化を抑制して電子のポンデロモティブエネルギーを稼ぐために長波長基本波やイオン化エネルギーの大きい希ガスを選定することが重要で、参考文献 [15] のように疑似位相整合も活用することで 1 keV を超える高次高調波の発生が報告されている。

### 2.1.5 基本波波長とガス種

本研究において、第 3 章の実験では、後述する光パラメトリック増幅器を用いた波長 1300 nm 付近の出力を、第 4 章の実験では、チタンサファイア再生増幅器の波長 800 nm の出力を基本波として



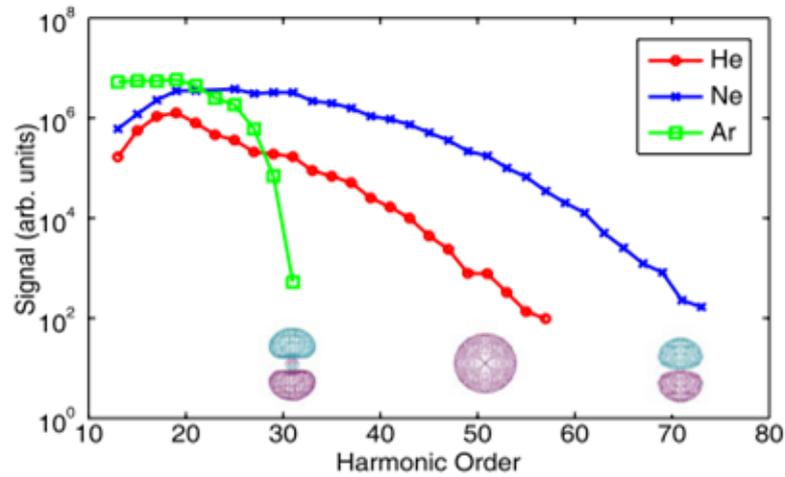


FIG. 1 (color online). High harmonic signals recorded for three atoms under identical experimental conditions. Also shown are the calculated orbital shapes for He ( $1s$ ), Ne ( $2p$ ), and Ar ( $3p$ ).

図 2.5 ガス種による高次高調波強度比較 (参考文献 [16] より)

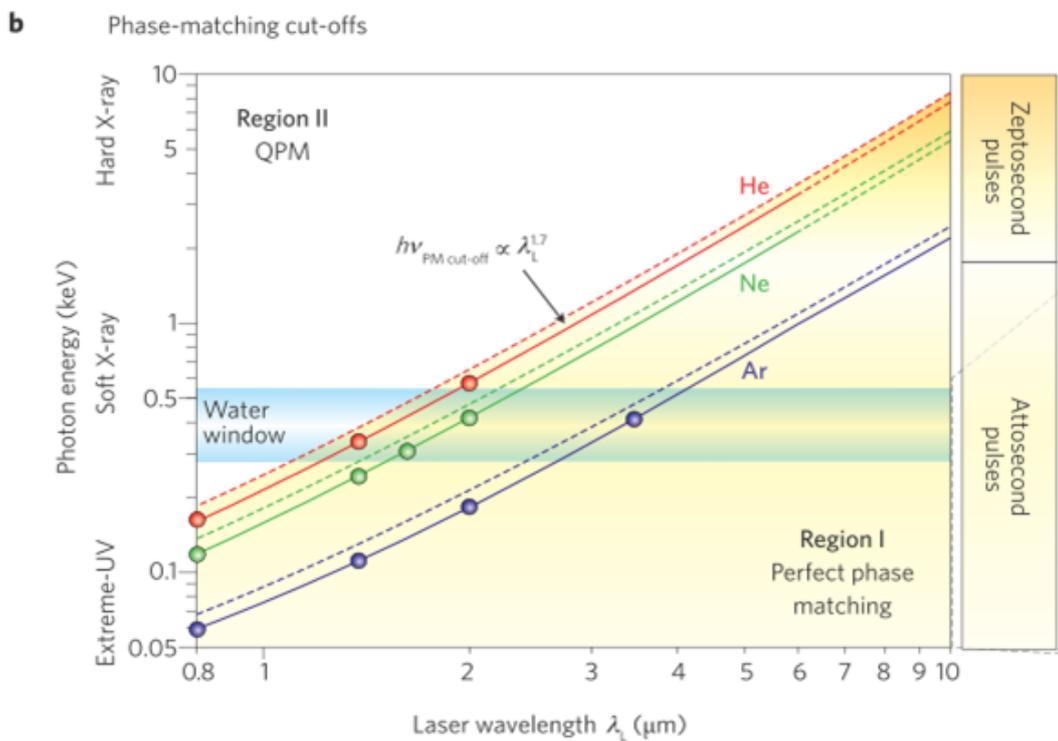


図 2.6 位相整合条件による高次高調波のカットオフエネルギーの基本波波長・ガス種依存性 (参考文献 [13] より)

## 2.2 本研究における実験装置の構成

まず、本研究の前提として、光源に利用する高次高調波の発生とキャラクターゼーションを行う実験装置を説明する。装置の上面図を、高調波発生用光源部分（図 2.7）と HHG 発生用チャンバー部分（図 2.8）に分けて示す。

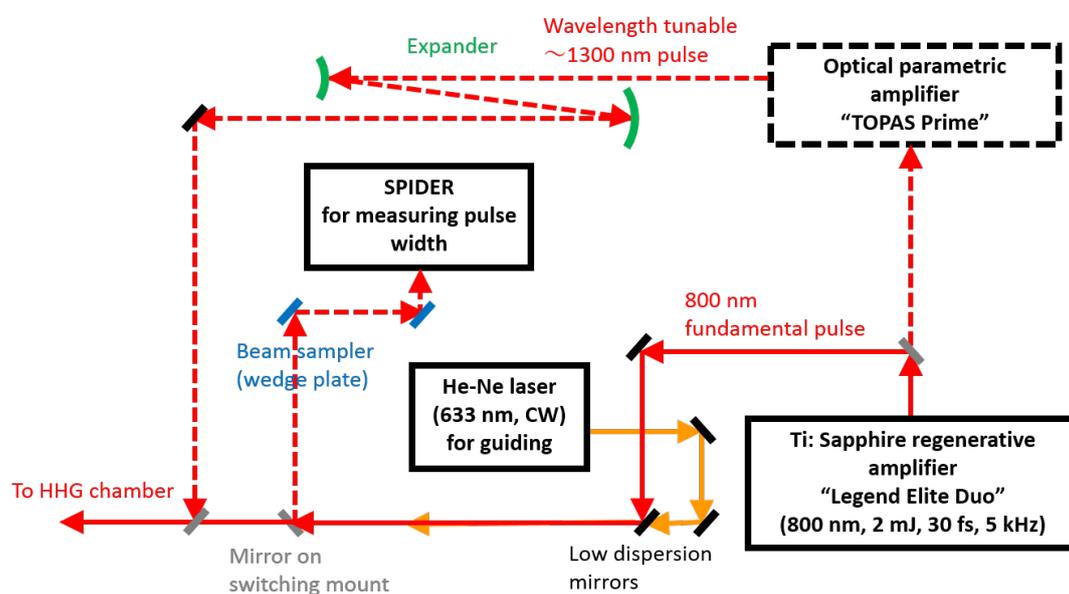


図 2.7 高調波発生用光源部分セットアップ上面図

光源部分のチタンサファイア再生増幅器は 2.2.1 節、光パラメトリック増幅器は 2.2.2 節、チャンバー部分の分光器は 2.2.4 節にてそれぞれ説明する。

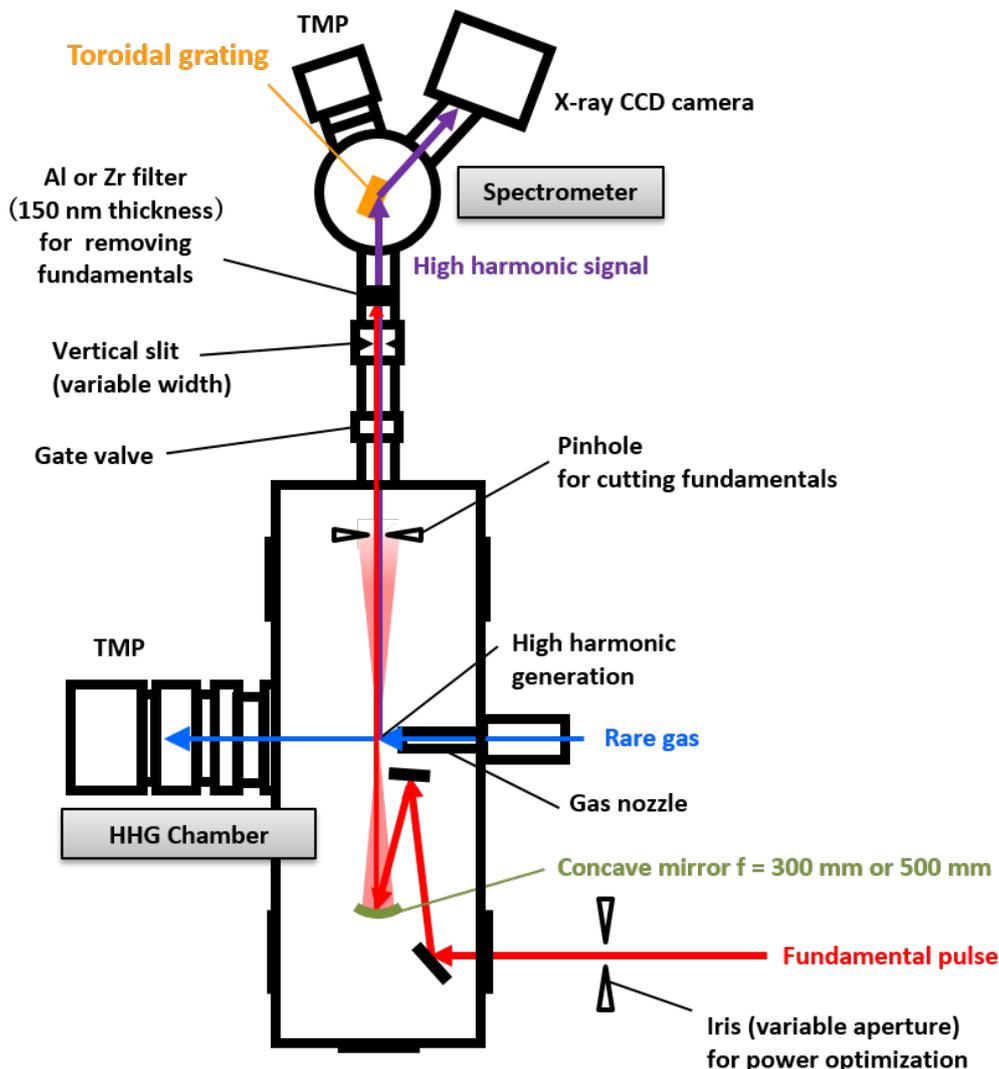


図 2.8 HHG 発生用チャンバー部分セットアップ上面図

ただし凹面鏡の焦点距離や、チャンバー内の凹面鏡およびミラー 2 枚の配置は各実験で適宜変更している。超短パルスのパルス幅を伸ばさないように、基本波を引き回すパスは低分散の光学素子を利用し、チャンバー入射の薄窓を除いて素子の反射のみで組み立てている。また、パスの途中でフリップ付きのマウントを用いて、基本波波長を可変にする光パラメトリック増幅器の使用・非使用の切り替えや、パルス時間幅を測定する SPIDER 測定パスへの切り替えが可能である。SPIDER はパルス幅だけでなく光位相を測定できることが特徴で、チタンサファイア再生増幅器の出力を測定した時の典型例を図 2.9 に示す。図の下側グラフの黒線は観測した基本波のスペクトル（左軸）、紫線はスペクトル位相（右軸）を表示している。それらのフーリエ変換として上側のグラフの黒線でパルスの光強度の時間波形（左軸）を構築しており、青線はフーリエ限界の場合の時間波形、紫線はキャリア波長の時間変化（右軸）をプロットしている。この例では基本波スペクトルのほぼ全域にわたってフラットなスペクトル位相をもっており、チャープがゼロつまりパルス幅が最短の状態に近いパルスが得ら

れていることが分かる。右側には、時間波形の結果から数値化したパルス時間幅 (FWHM) を示している。

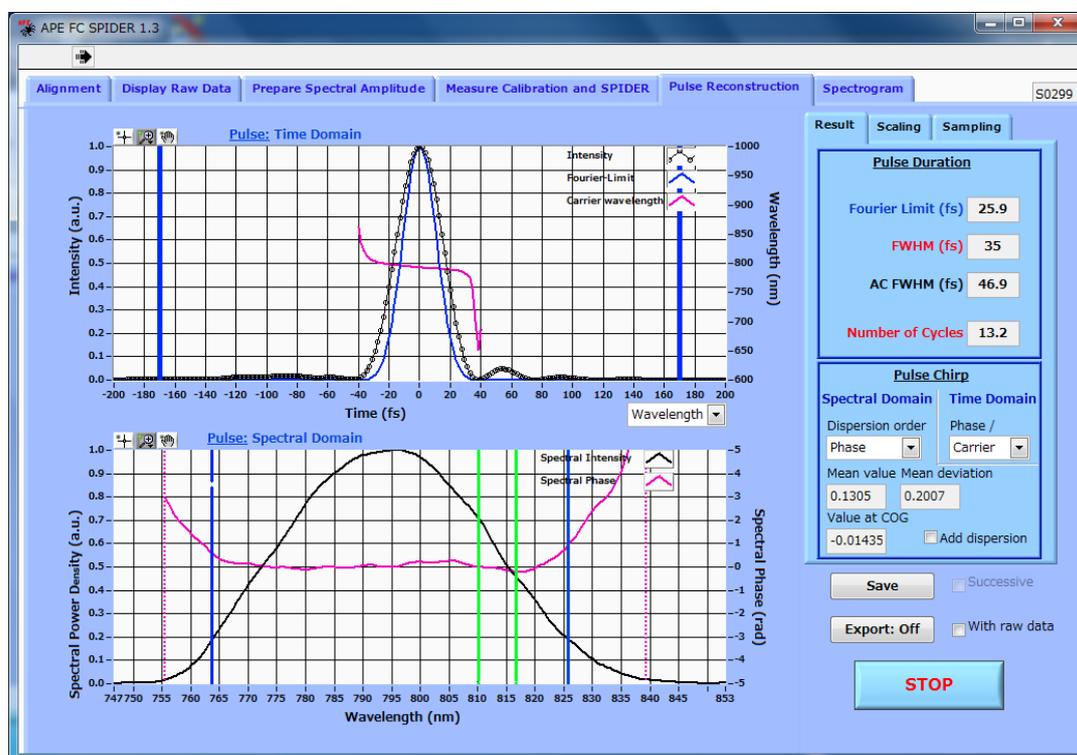


図 2.9 チタンサファイア再生増幅器の出力の SPIDER 測定結果例

### 2.2.1 チタンサファイア再生増幅器

2.1 節で考えたように、高次高調波発生のための基本波には、瞬間的なピーク強度が極めて高いパルスレーザーが必要である。そこで、市販のレーザーシステムの中から、COHERENT 社製のフェムト秒チタンサファイア再生増幅器”Legend Elite Duo USX HE+”を採用している。中心波長 800 nm、パルスエネルギー 2 mJ、パルス幅 30 fs、繰り返し周波数 5 kHz、平均パワー 10 W というスペックである。このレーザー装置は、オシレーター (レーザー発振器) の”Vitara”、および 2 台の励起用レーザーと組み合わせて動作させる。カーレンズモード同期により短パルスとなったチタンサファイアレーザー発振器の出力をシードとして、波長 527 nm、出力 34W のハイパワーレーザー”Evolution-30”で励起したチタンサファイア結晶を含む RGA キャビティにシードを投入し増幅させる。増幅したパルスを取り出し、波長 527 nm、出力 58W のハイパワーレーザー”Evolution-HE”で励起したチタンサファイア結晶からなる後段のシングルパスアンプに通し、さらに増幅して出力する。この 2 段階の増幅過程の前後では、シード光のパルス幅を最初に十分に伸ばしてから増幅、最後にグレーティングペアでパルス圧縮するチャープパルス増幅 (CPA: Chirped Pulse Amplification) 方式を利用して光学素子の破壊や利得媒質中の非線形光学効果による制限を回避しており、最終的な出力ではビーム直

径<sup>\*2</sup>18 mm、ピーク強度が  $2 \times 10^{10}$  W/cm<sup>2</sup> 程度と極めて高い超短パルスを実現している。チタンサファイアレーザー、再生増幅器の原理については、参考文献 [18] に詳しい。

## 2.2.2 光パラメトリック増幅器

図 2.7 に示したように、本研究ではチタンサファイア再生増幅器から出力された波長 800 nm パルスをそのまま基本波に使用するだけでなく、Light Conversion 社製の光パラメトリック増幅器 (OPA: Optical Parametric Amplifier) "TOPAS Prime" に通して波長可変の出力パルスを基本波とすることもできる。OPA は、非線形媒質に入射した角周波数  $\omega_1$  のポンプ光から、異なる角周波数  $\omega_2$  のシグナル光と  $\omega_3$  のアイドラー光が発生する光パラメトリック発生と呼ばれる現象を利用した波長変換装置である。光子のエネルギー保存則より各角周波数には  $\omega_1 = \omega_2 + \omega_3$  の関係が成り立つが、取り出す  $\omega_2$ 、 $\omega_3$  の値は位相整合条件に依存するので、ポンプ光に対する非線形媒質の結晶軸の角度を変えることで位相整合条件を制御し、出力されるシグナル光の波長を調節することができる。使用した OPA の各設定波長に対する出力パワー (変換効率曲線) は図 2.10 のようになる。マーカの種類により内部の光学系 (ハーモニクセパレータ) や出力ポートを手動で切り替える必要があるが、同じマーカの種類では制御プログラム上でリアルタイムな波長変更が可能である。本章および第 3 章の実験では、図の赤丸マーカの領域、特に変換効率が高い設定波長 1300 nm 付近を選択した。一方第 5 章ではシグナル光 1320 nm の第二高調波として設定波長 660 nm 付近を使用している。

またこの OPA の出力は、チタンサファイア再生増幅器の出力に比べ、そのままではビーム直径が小さく、X (水平) 方向と Y (鉛直) 方向のダイバージェンスが大きく異なる点に留意した。高次高調波発生に利用したとき、基本波のビーム直径が小さいと、チャンバー内の凹面鏡で絞ったときの発散角が小さいためビームウェストが大きくなり<sup>\*3</sup>、加えて基本波のダイバージェンスが X 方向と Y 方向で異なると、チャンバー内の凹面鏡で集光させたときに X と Y の焦点位置がずれるので、集光点のピーク強度が稼げず高調波発生の妨げになる。そこで図 2.7 の Expander と示した部分に、図 2.11 のような拡大光学系を構築し、ビーム直径の拡大とともにダイバージェンスの最適化を図った。凹凸面鏡の入射角は様々な収差を抑えるため 0 度に近づけているが、凸面鏡では X 方向、凹面鏡では Y 方向に微小な角度を付けて跳ねるようにすると、斜入射に付随する非点収差により実効的な X と Y の焦点距離がずれる効果が表れる。この効果を利用して、入射角 (水平、鉛直オフセット) や距離を変えることで X と Y のダイバージェンスを高調波発生に適するように整形する手法をとっている。ビームのダイバージェンスは、長い距離を飛ばした 2 点間でナイフエッジ法によりビームプロファイル測定することで求められる。拡大光学系の凹面鏡の位置を原点 (下流を正) として光軸を Z 軸とおくと、OPA 出射後の素のビームの仮想点光源の Z 座標は X 方向 -21 m, Y 方向 +19 m となり、X 方向と Y 方向で大きく異なるダイバージェンスを持っていた。これを補正するために測定結果に応じて拡大光学系の再調整を繰り返し、繊細な最適化を行った。最終的なナイフエッジ法の測定結果は図 2.12 のように得られたことから、拡大光学系後のビームの仮想点光源の Z 座標は X 方向 -129 m, Y 方

<sup>\*2</sup> 断面の光強度分布 (プロファイル) がガウシアンの場合、最大値の  $1/e^2$  以上の強度をもつ領域の直径をビーム直径と定義する。

<sup>\*3</sup> ガウシアンビームの場合、発散角  $\theta$  に対してビームウェスト  $w_0$  は  $w_0 = \frac{\lambda}{\pi\theta}$  と反比例の関係にある。

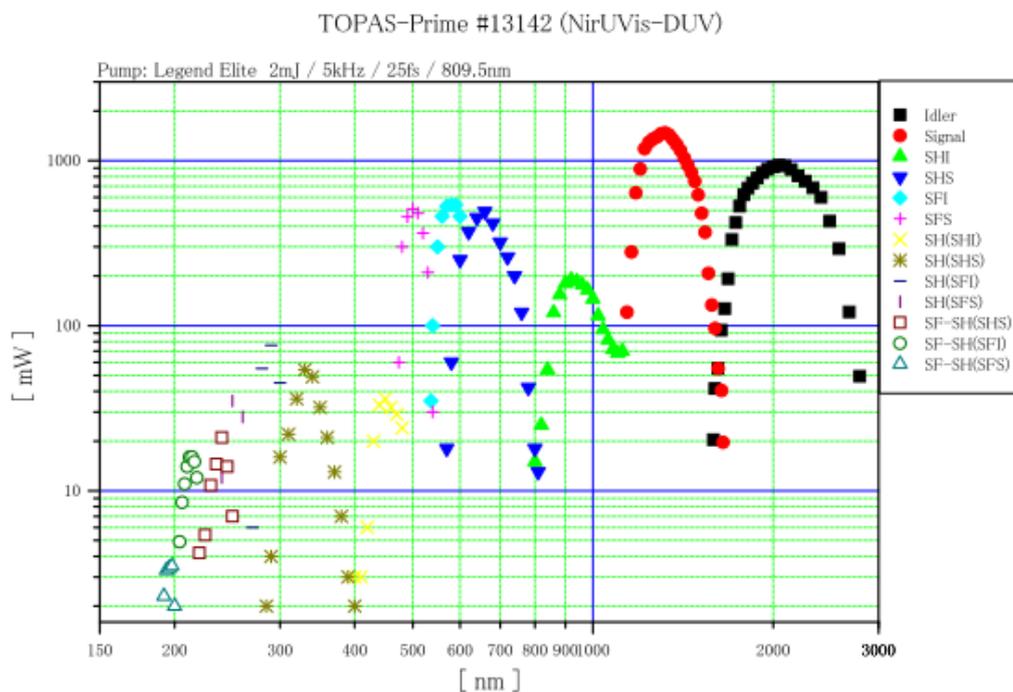


図 2.10 OPA の出力パワーの設定波長依存性 (チタンサファイア再生増幅器の出力 11W を入力したときの出力パワー実測値)

向-140 m となり、X、Y とともに同じように平行に近いダイバージェンスに調整することができた。このビームをチャンバー内の凹面鏡  $f = +300$  mm で絞ったときの X の焦点位置に対する Y の焦点位置のずれは-0.05 mm と計算され、レイリー長の 1.2mm に対して十分小さく収まることが分かった。

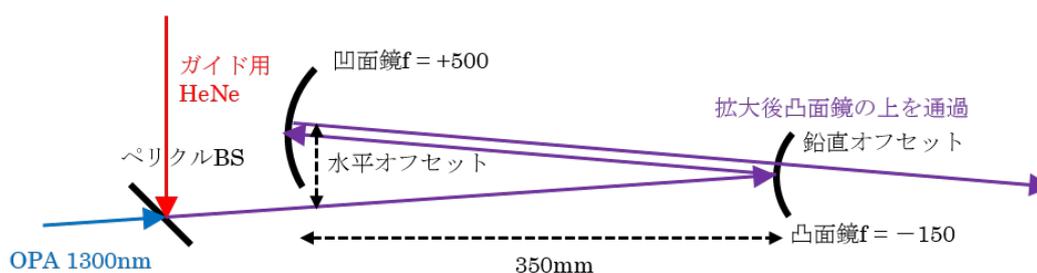


図 2.11 OPA の出力ビーム直径と水平・鉛直ダイバージェンスを調整するための拡大光学系上面図

### 2.2.3 真空チャンバー

真空チャンバーは高次高調波発生チャンバーと分光器チャンバーに分かれており、ゲートバルブ (実験中は開放) を備えたパイプで接続されている。それぞれのチャンバーに水冷式ターボ分子ポンプ (TMP) とクリスタルイオンゲージ (キャノナネルバ社製 M-336MX-SP/C70) が取り付けられており、

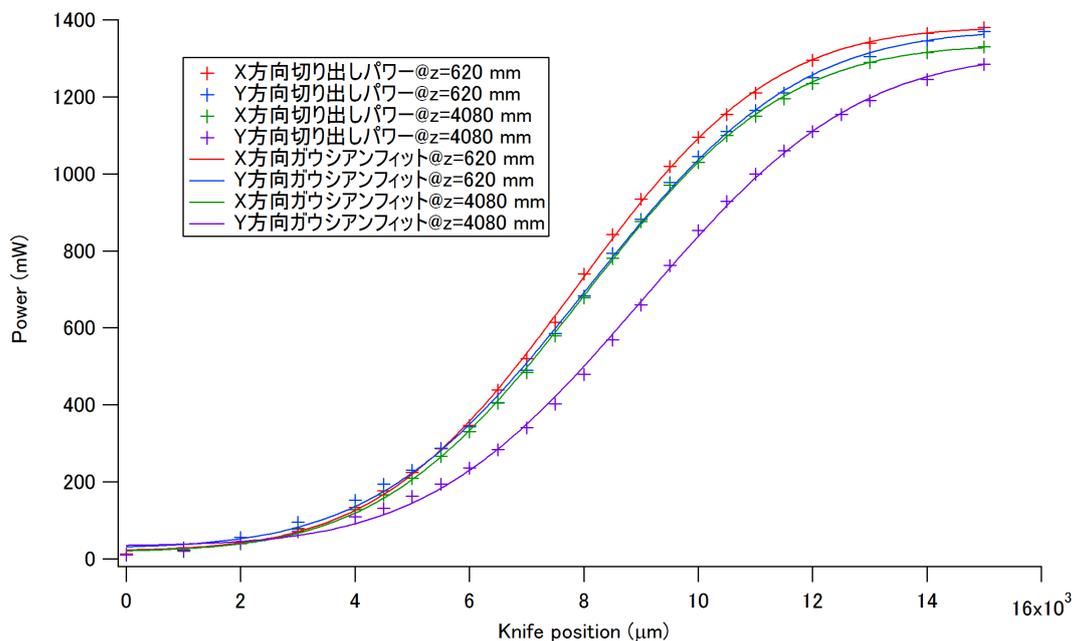


図 2.12 拡大光学系後の 2 点 (Z = 620 mm、4080 mm) におけるナイフエッジ法を用いた OPA 1300 nm 測定結果

差動排気を行う。高次高調波発生用の希ガスを出さずに各 TMP を稼働させたときの到達圧力は高次高調波発生チャンバー  $10^{-4}$  Pa、分光器チャンバー  $10^{-6}$  Pa のオーダーである。高次高調波発生の際は、基本波の集光点付近に設置したガスノズルの先端から希ガスを連続的に流し続け、ガスジェットを作り出す。ノズルの先端部は長さ 10mm、外径 0.63 mm・内径 0.33 mm または外径 0.41 mm・内径 0.19 mm のステンレス細管となっており、TMP の負荷によりガスの流量が制限される条件下で局所的なガス密度を高めている。ガスの種類は 2.1.5 節の考察から、波長 800 nm あるいは 660 nm の基本波のときネオンガス、1300 nm 付近の基本波のときアルゴンガスを用いる。流量は各実験により異なるが、ネオンガスの場合  $10 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$  のオーダーである。高次高調波の最適化は、分光器の CCD カメラの信号を見ながら、ノズルに取り付けられた 3 軸マイクロメータによるガスジェットの位置の微調整や、チャンバー入射直前のアイリス（虹彩絞り）による基本波パワー、チタンサファイア再生増幅器のコンプレッサー<sup>\*4</sup>による基本波チャープの調整によって行う。なお、高次高調波発生チャンバーは天井全体が厚いアクリル板でできた蓋となっており、真空状態でも上から内部を目視して確認できるように工夫されている。また基本波がチャンバーに入射する窓が厚いと自己位相変調により白色光が発生しパルス幅が伸びてしまうため、サイズが小さく厚みが削られた薄窓（浜松ホトニクス社製合成石英ビューイングポート VQ-034）を使用した。

<sup>\*4</sup> 備え付けのコントローラでパルス圧縮用グレーティングペアの距離を動かし、出力のパルス幅やチャープの具合をリアルタイムに制御できる。SPIDER で測定するとスペクトル位相に乗る高次分散が変動する様子が観測できる。コンプレッサーを調整したときの最短のパルス幅が 30fs 程度と測定される。

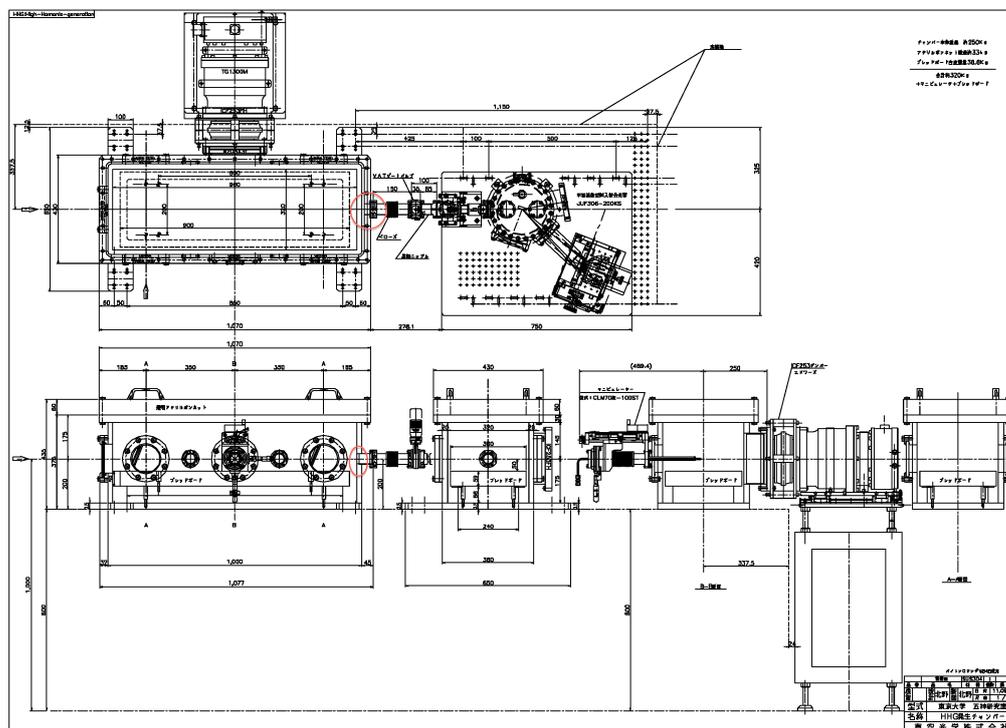


図 2.13 真空チャンバー図面（真空光学株式会社より）

## 2.2.4 分光器

分光器は図 2.15 のような配置であるが、トロイダルグレーティング（HORIBA 社製 54100200、刻線数 450/mm、仕様設計波長 10~110 nm、水平面曲率半径 0.816 m、鉛直面曲率半径 0.102 m）の回折により、鉛直方向に長い入射スリットの像を水平方向に波長分解しながら CCD カメラ（Andor 社製 DO940p-BN、-70 °C に冷却）面上に結像する結像光学系となっている。

CCD カメライメージの例を図 2.16 に示す。CCD カメラのピクセルサイズは 13.5  $\mu\text{m}$  四方であり、イメージ上の横方向 (X)、縦方向 (Y) はそれぞれ実験配置の水平方向、鉛直方向に対応している。水平方向に -1 次の回折光が分光されて現れるが、鉛直方向には分光器スリット上の空間情報が保存される。イメージは、図 2.15 の分光器配置から反射型回折格子の原理に従い、 $x_0$  は CCD カメライメージ上の 0 次回折光のピクセル水平位置として、式 (2.3)、(2.5) によって横軸  $x$  (ピクセル水平位置) を波長  $\lambda$  や光子のエネルギー  $E$  に変換するとスペクトルデータとなる。ただし、式 (2.3) は理想的な計算であるため、実際は波長が既知の光源を用いて波長較正を行った。較正については次節以降に述べる。

$$\lambda(\text{nm}) = \frac{10^6}{450} \left[ \sin 70.57^\circ - \sin \left( 87.85^\circ - \arctan \frac{A}{305.96} \right) \right] \quad (2.3)$$

$$A = 305.96 \tan 17.28^\circ + 0.0135(x - x_0) \quad (2.4)$$

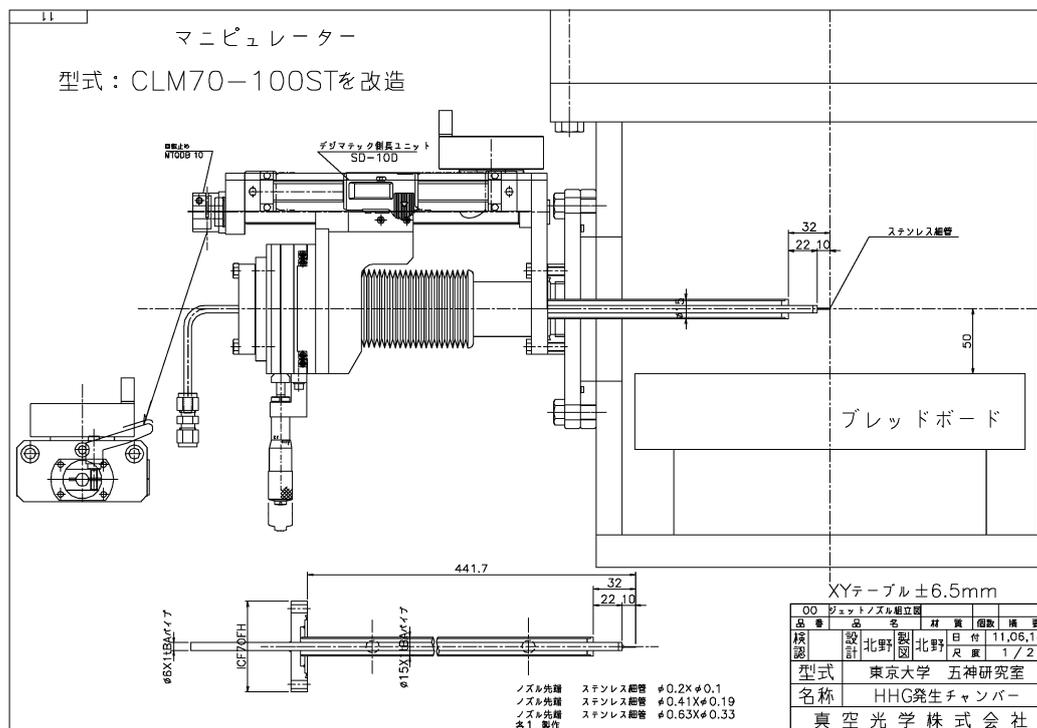


図 2.14 ガスノズル付近図面（真空光学株式会社より）

$$E \text{ (eV)} = \frac{1239.84}{\lambda \text{ (nm)}} \quad (2.5)$$

また、分光器内の基本波除去用フィルター（150 nm 厚アルミニウムまたはジルコニウム）の透過率やトロイダルグレーティングの回折効率、CCD カメラの量子効率により、高次高調波の検出効率は図 2.17 のようにエネルギーに依存して変動する。

### 2.2.5 ホローカソードランプ

本研究では、アルミニウムの屈折率のエネルギー依存性すなわち屈折率分散を測定するので、用いる高次高調波のエネルギーを精密に測定することも重要である。分光器の分解能の測定や波長校正にあたっては、図 2.8 のゲートバルブ部分を取り外して真空紫外ホローカソードランプ（McPherson 社製 629 型）を設置し使用した。このランプは、希ガスを注入して環状陽極と中空陰極の間の放電により励起し、希ガス（イオン）の種類ごとに特有の輝線を放出させる光源である。各輝線のエネルギーは参考文献 [20] のように詳しく知られており、それらの線幅は 1 meV 以下のオーダーで十分に狭いため、分光器の分解能測定や波長校正に適している。本研究ではネオンガスの輝線を用いる。

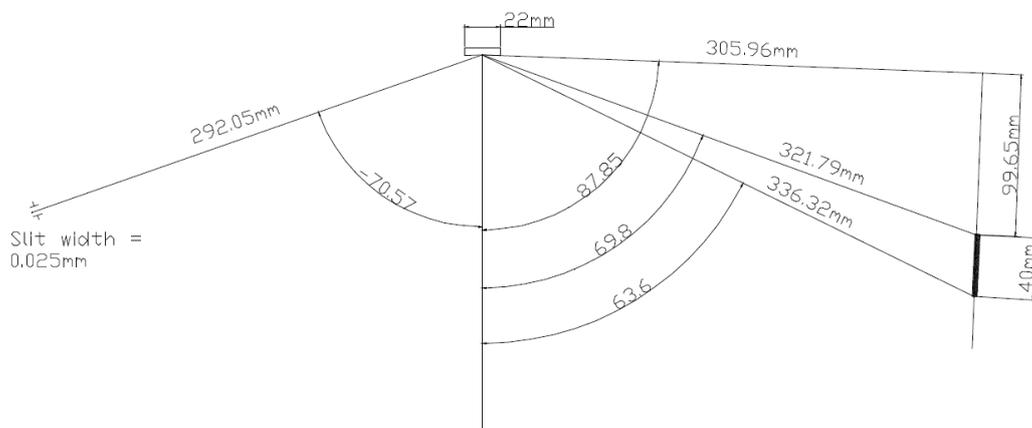


図 2.15 分光器のジオメトリ図面（参考文献 [19] より）

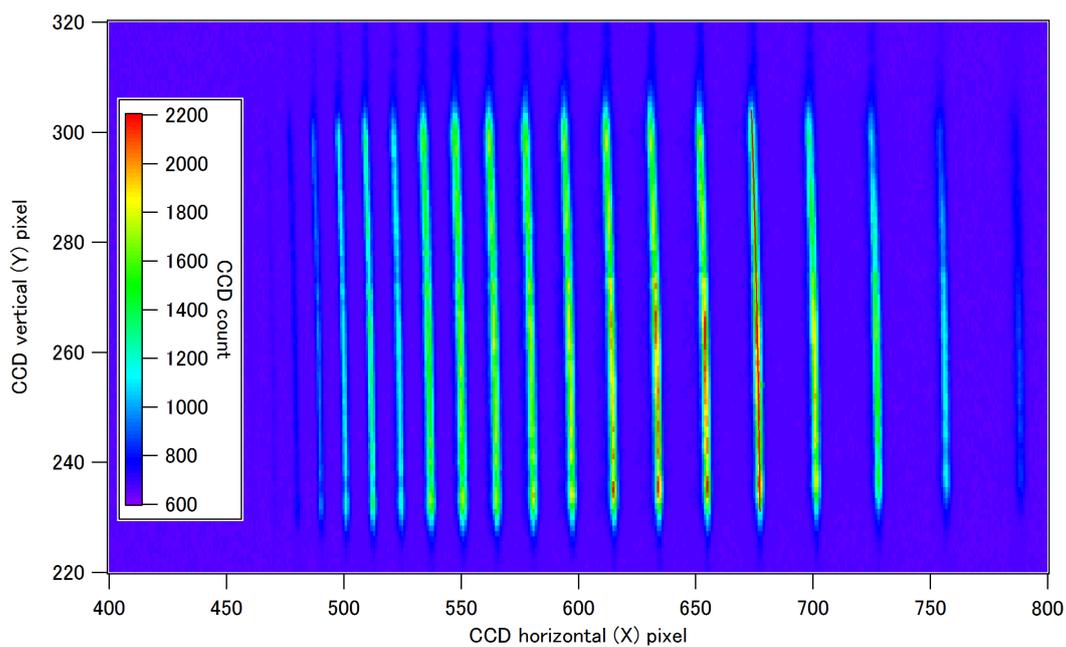


図 2.16 CCD カメライメージの例（図 2.27 と同一）

## 2.3 実験結果

### 2.3.1 分光器の分解能

まず分光器の分解能測定について、ホローカソードランプから出る波長 23 nm 付近の Ne III (Ne<sup>+2</sup>イオン) 輝線（図 2.18）を我々の分光器で測定した結果、図 2.19 のようになり、線幅の広がり具合が

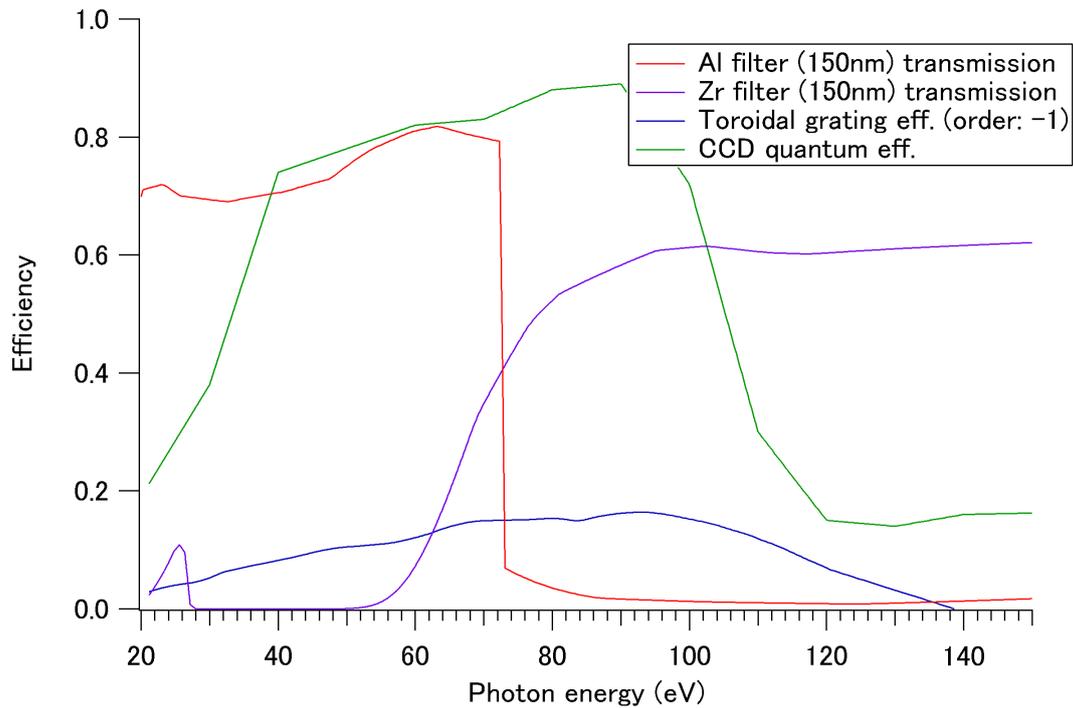


図 2.17 高次高調波検出効率の各ファクター (赤: Al フィルター透過率、紫: Zr フィルター透過率、青: グレーティング回折効率、緑: CCD カメラ量子効率) … Al、Zr の透過率は参考文献 [21] The Center for X-Ray Optics (CXRO) のウェブサイトより、トロイダルグレーティングの回折効率と X 線 CCD カメラの量子効率はスペックシートより取得した。

ら分光器のエネルギー分解能は 630 meV と評価された。

そこでこの分解能を改善する手段を検討するため、分光器のトロイダルグレーティングによる結像の様子をモデル化して解析ソフト (WaveMetrics Igor Pro) 上でプログラムを作成し、数値計算を行った。波長 17 nm の単色光が分光器スリットに入射し、トロイダルグレーティングの曲面で反射・回折する様子を、スリットの開口を点光源の集合体として考え、点光源からの球面波の重ね合わせとして計算したところ、図 2.20 の結果が得られた。図では横軸を CCD カメラ上の X 位置、縦軸をトロイダルグレーティングと CCD との距離オフセット (図 2.15 の配置における距離をオフセット原点とおく) として、伝播する光の強度分布をカラースケールで示している。結像位置は波長により変化するが、波長 17 nm の場合、オフセット 0 すなわち CCD カメラの設計上の設置位置に比べて、結像位置が手前 (トロイダルグレーティングに近い側) にあることが分かる。よって CCD カメラの位置をトロイダルグレーティングに近づけることで、分解能が改善できると考えた。

実際に CCD カメラに取り付けられたマイクロメータを調整し、カメラ位置をトロイダルグレーティングに近づけるよう移動させつつ Ne III 輝線の観測を行うと、シミュレーションの予測通り改善することが確認された。CCD カメラを 3.66 mm だけ近づけた位置で図 2.21 の分解能が最も高くなり、エネルギー分解能 310 meV が得られた。

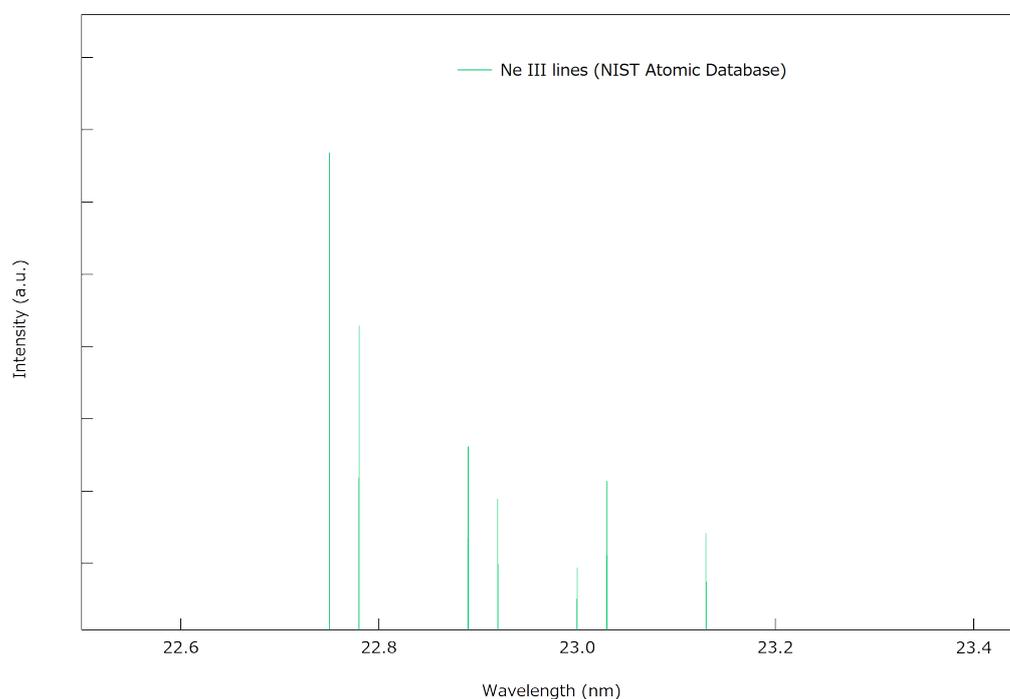


図 2.18 参考文献 [20] による Ne III ( $\text{Ne}^{+2}$  イオン) 輝線データ

### 2.3.2 分光器の波長較正

次に、ホローカソードランプから放出される各種ネオンイオンの輝線を利用して、分光器の波長の絶対値を決める波長較正を行った。異なる価数のイオンの輝線が近傍で重なる波長域では、各イオンの比率により参照スペクトルが変わってしまうため、同一のイオンの輝線のみが分布する波長域を選んだ。図 2.22～図 2.24 のように各輝線の対応付けを行った。各図の上側のグラフが参考文献 [20] による文献値と、それを分光器の分解能で畳み込んだスペクトル曲線（黒線）、下側のグラフが実測したスペクトルデータ（赤線）と各ピークのガウシアンフィット（青線）である。黒線と青線のピーク位置を比較することで、式 (2.3) によって導かれる波長  $\lambda$  (nm) を精度よく較正值  $\lambda'$  (nm) に変換する較正曲線を 2 次の多項式として求めた。その結果図 2.25 のように較正曲線は

$$\lambda' = 15.991 + 0.995206(\lambda - 15.98) + 3.53083 \times 10^{-6}(\lambda - 15.98)^2 \quad (2.6)$$

と定まった。

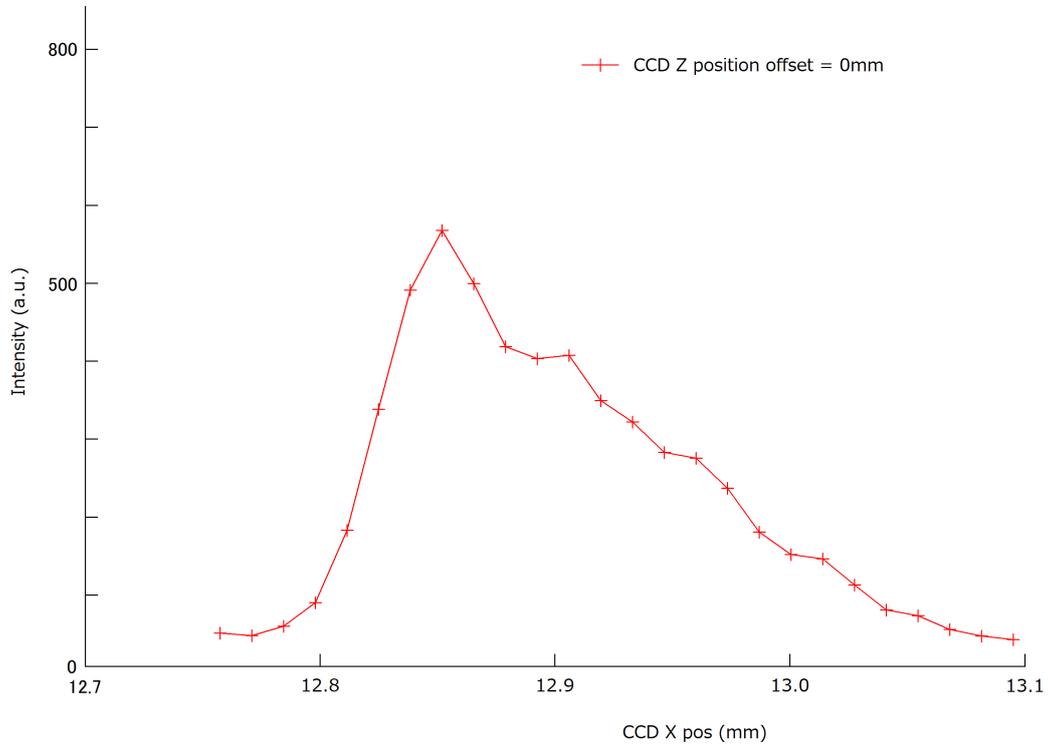


図 2.19 納入時の分光器による Ne III 輝線測定結果（エネルギー分解能：630 meV）

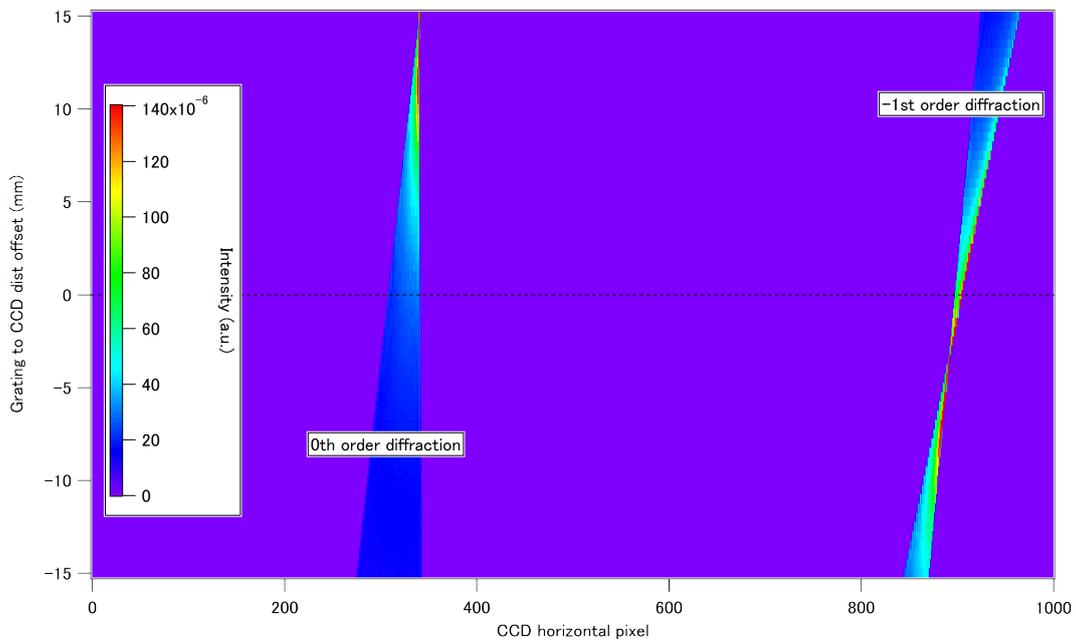


図 2.20 分光器のトロイダルグレーティングによる波長 17 nm 単色光の回折・結像の数値シミュレーション結果…カラースケールは伝播する光の強度分布に対応する。

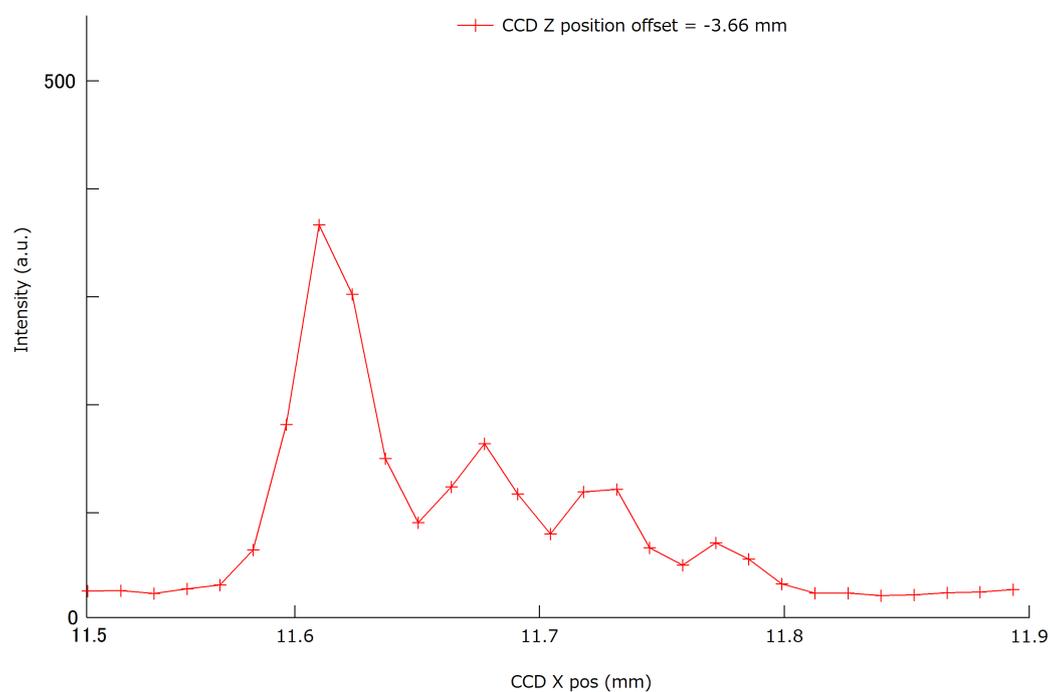


図 2.21 CCD カメラ位置最適化後の分光器による Ne III 輝線測定結果 (エネルギー分解能 : 310 meV) …図 2.20 から分かるように、カメラ位置をトロイダルグレーティングに近づけているので-1 次回折輝線の X 位置はシフトしている。

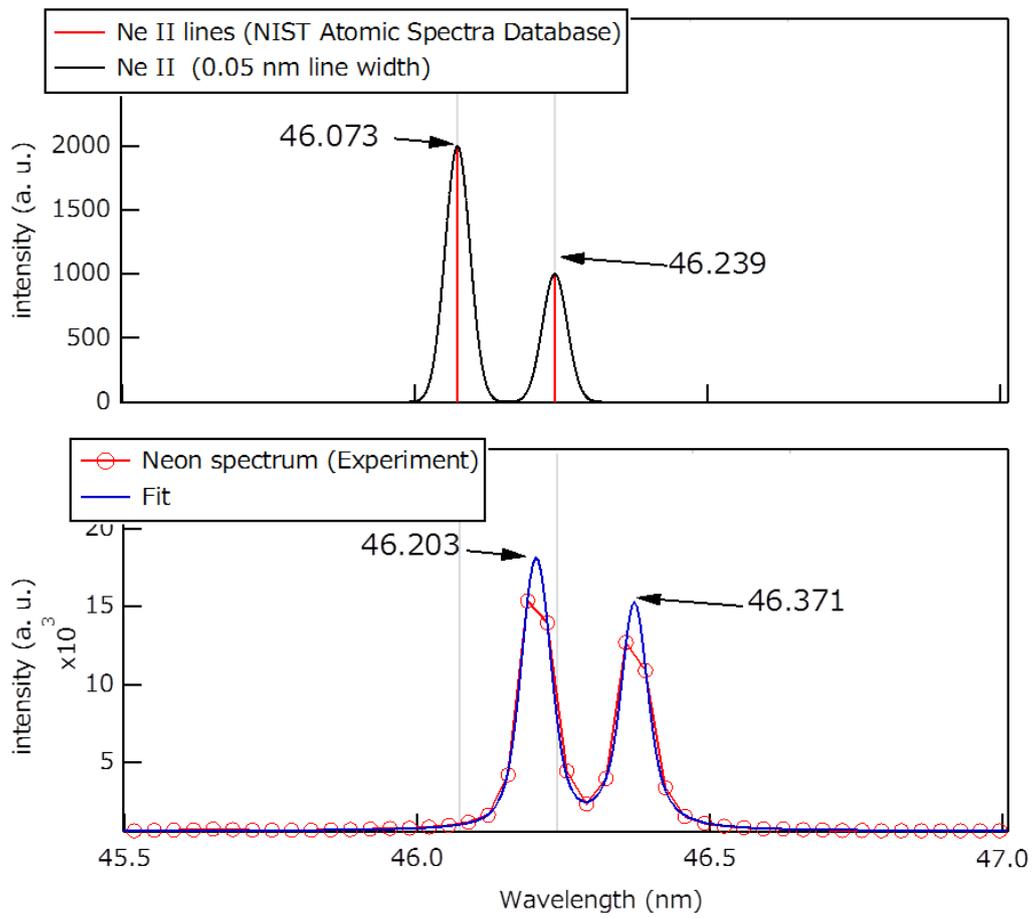


図 2.22 ホローカソードランプのスペクトルと参考文献 [20] による Ne II (Ne<sup>+1</sup> イオン) 輝線との対応

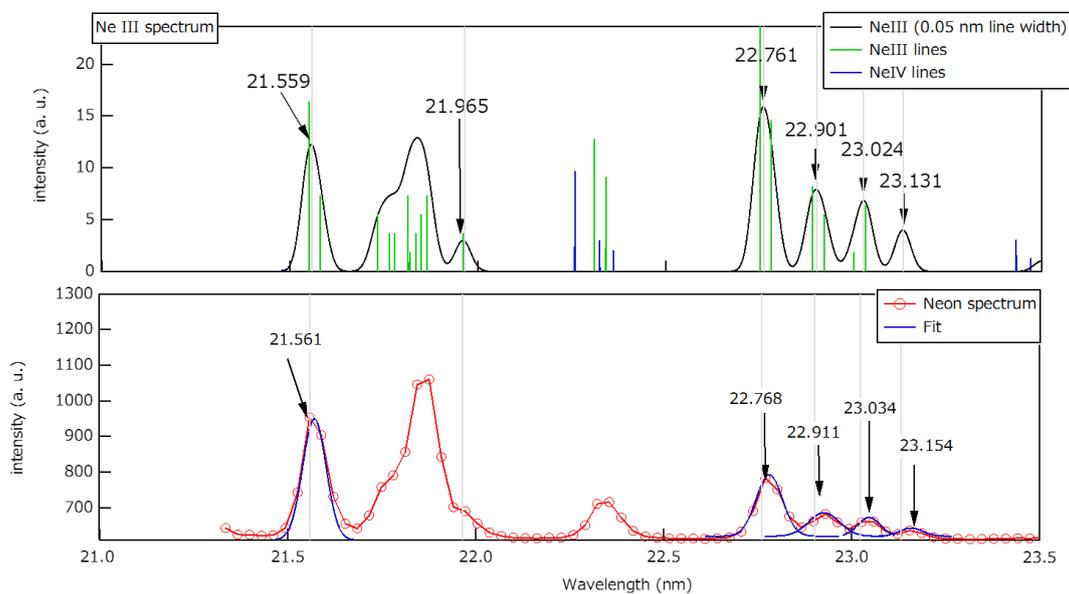


図 2.23 ホローカソードランプのスペクトルと参考文献 [20] による Ne III ( $\text{Ne}^{+2}$  イオン) 輝線との対応

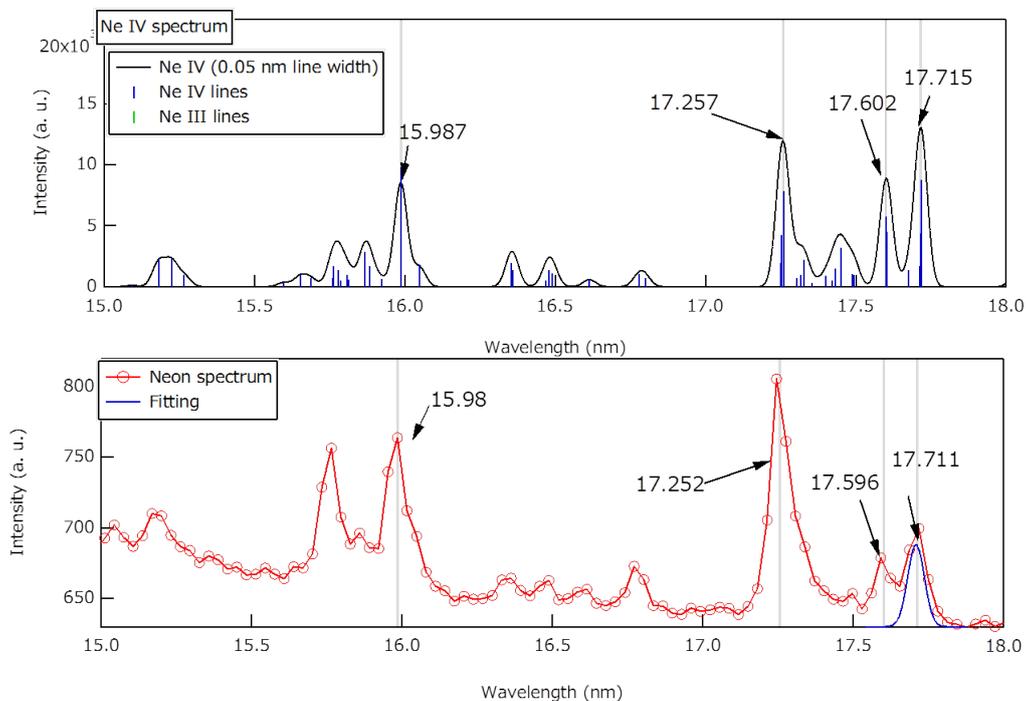


図 2.24 ホローカソードランプのスペクトルと参考文献 [20] による Ne IV ( $\text{Ne}^{+3}$  イオン) 輝線との対応

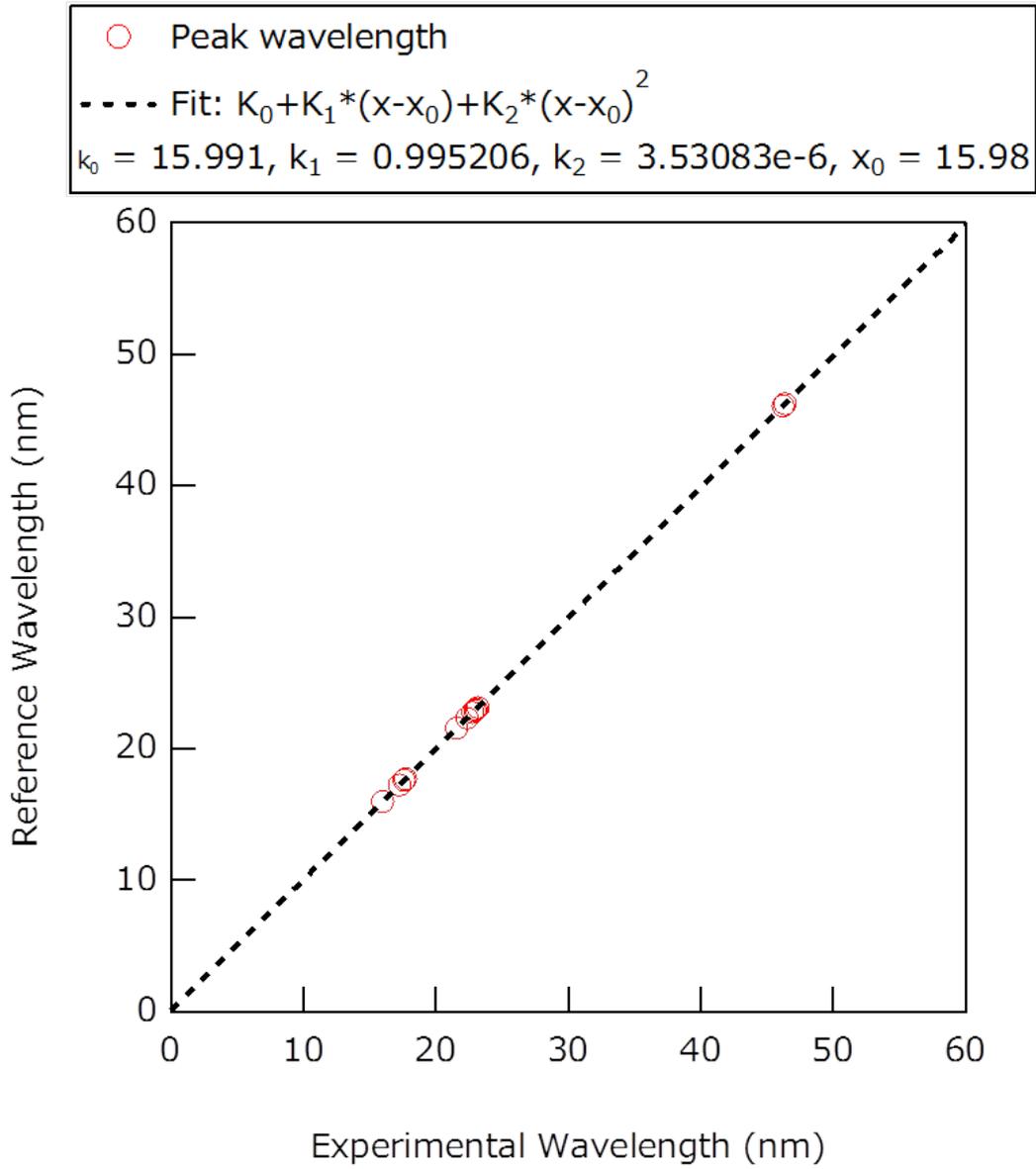


図 2.25 式 (2.3) の実験波長を変換するために求めた較正曲線

### 2.3.3 高次高調波の観測

2.1.5 節で言及したように、第 3 章では、OPA の波長 1300 nm 付近の出力を基本波としてアルゴンガスジェットに集光して発生させた高次高調波を用いている。一方第 4 章では、OPA を使わず波長 800 nm の基本波をネオンガスジェットに集光して発生させた高次高調波を用いる。それぞれの高次高調波そのものを観測した CCD イメージの例を図 2.26、図 2.27 に示す。3.3 節において後述する理由から、ガスノズルの後ろの高調波パスには同軸に伝播している基本波の大部分をカットするためのピンホールを置いているが、図 2.27 の方がパワーの大きい基本波をカットするのにより小さいピンホールを用いているため、高調波の鉛直方向の空間的広がりがピンホールにより大きく切られたイメージになっている。これらのイメージから Y ピクセル 240~260 の部分を積算し、横軸の X ピクセルを 2.3.2 節の結果によりエネルギーに変換すると、各々の高次高調波スペクトルは図 2.28 の形状になる。なお、OPA の波長 660 nm 出力をネオンガスジェットに集光した場合の高次高調波スペクトルについては 5.1.1 節の図 5.7 に示している。

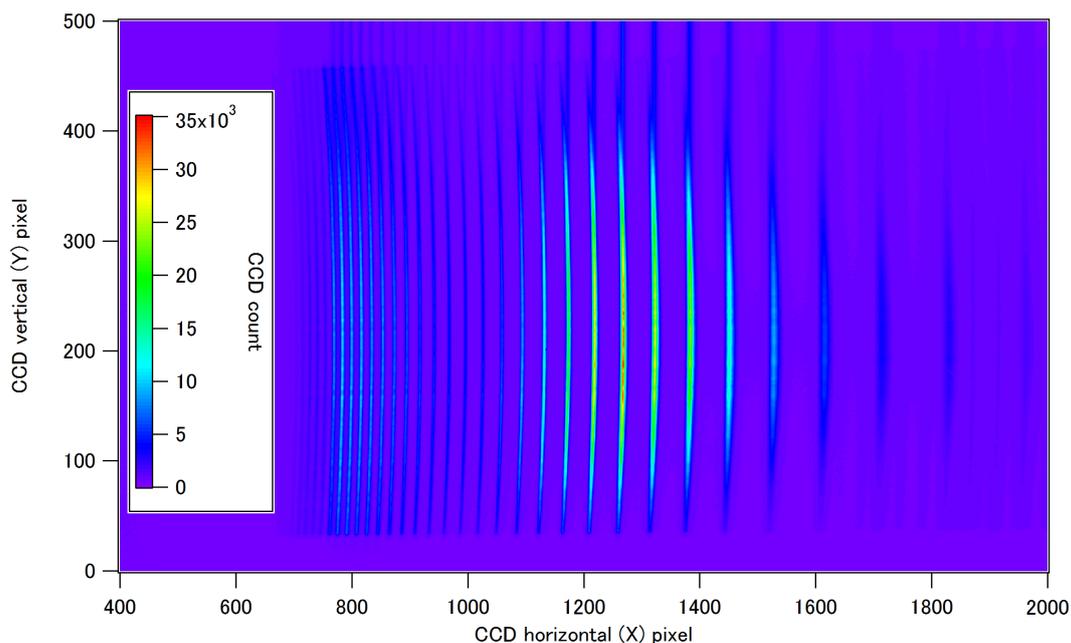


図 2.26 OPA の波長 1300 nm の出力を基本波としてアルゴンガスジェットに集光して発生させた高次高調波の CCD カメライメージ (集光強度  $5 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>、60 s 積算、分光器スリット 60  $\mu$ m、アルミニウムフィルターにより基本波除去)

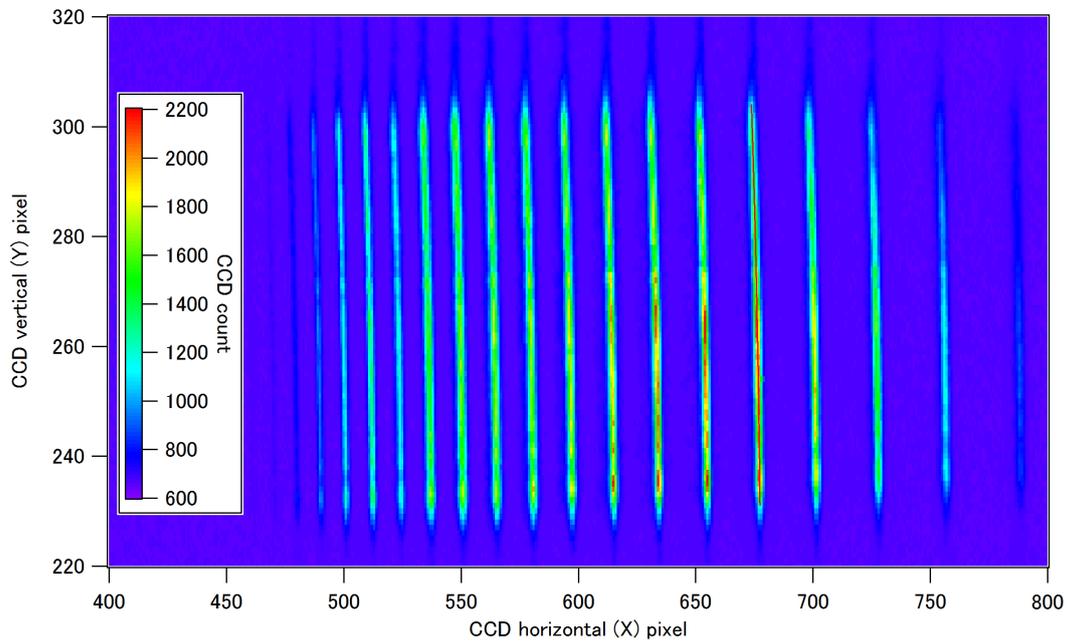


図 2.27 波長 800 nm の基本波をネオンガスジェットに集光して発生させた高次高調波の CCD カメライメージ (集光強度  $2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ 、10 s 積算、分光器スリット  $10 \mu\text{m}$ 、ジルコニウムフィルターにより基本波除去)

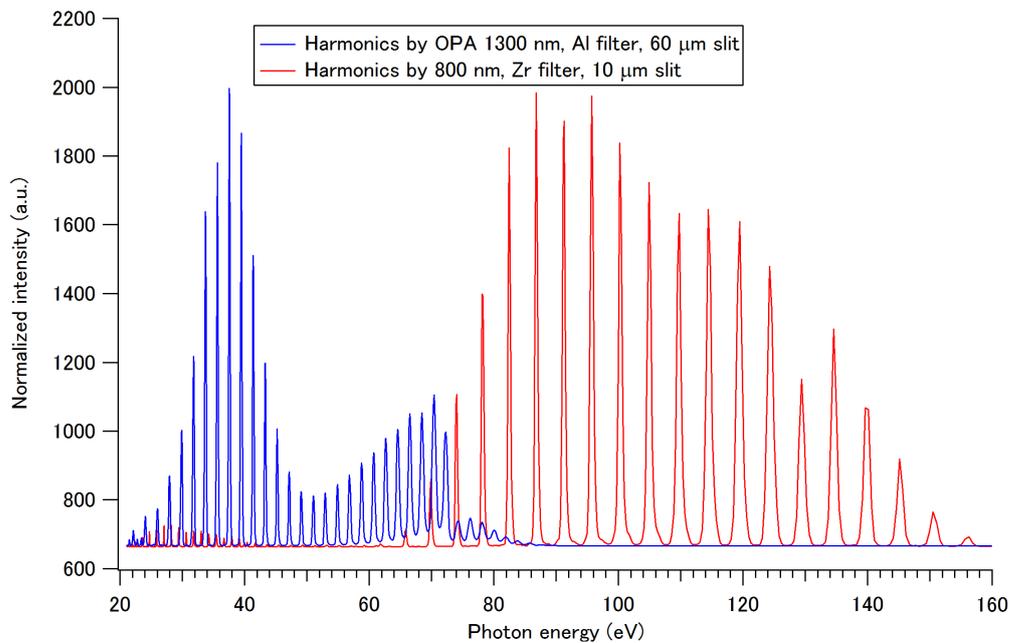


図 2.28 各高次高調波のスペクトル形状…青線は図 2.26、赤線は図 2.27 から抽出したスペクトル。両方で測定条件が異なるため、縦軸強度は個別に正規化している。ここでは CCD カメライメージのバックグラウンドは差し引いていない。

### 2.3.4 CCD カメライメージの歪み補正

図 2.26、図 2.27 から分かるように、CCD カメライメージに歪みが見られることに注意すべきである。この歪みは分光器配置とトロイダル面のジオメトリに由来すると考えられるが、歪みを補正するため、まず歪んだイメージのうち、アルミニウムの L 殻吸収端 72.8 eV に最も近い高調波ピークについて、各ピクセル行を切り出したプロファイルからフィッティングによりピークの X ピクセル位置を割り出すと、高調波ピークの 2 次元形状が図 2.29 の黒い点線で示したようになる。この点線が鉛直にまっすぐな直線に変換されるように、イメージの各ピクセル行を X 方向にずらして画像補正を行った。以降のデータでは、基本的に CCD カメライメージを解析する最初の段階でこの歪み補正を施している。

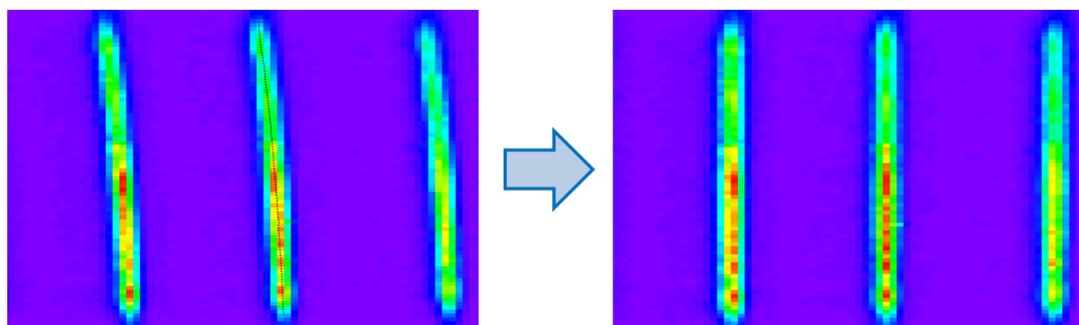


図 2.29 高次高調波の CCD カメライメージの歪み補正…イメージ上の高調波の形状（黒の点線）が鉛直にまっすぐな直線に変換されるように、イメージの各ピクセル行を X 方向にずらして画像補正をかけた。

## 2.4 本章のまとめ

本章では次章以降の実験を行うにあたり前提となる高次高調波発生について、その原理や特性を述べ、高次高調波発生に関わる我々の実験装置のセットアップと、我々の装置で実際に発生させ測定した高次高調波のデータを示した。また、分光器の分解能改善や波長較正を行い、Ne III 輝線の測定においては分解能 310 meV を実現した。また、得られた高次高調波のシグナルカウントは典型的には 10 s 積算でピクセル当たり  $10^3$  オーダー以上、カットオフエネルギーは本研究で必要となるアルミニウムの L 殻吸収端 72.8 eV を十分に上回っていた。<sup>\*5</sup>このような高次高調波を光源として利用し、次章以降の実験に臨んだ。

---

<sup>\*5</sup> 図 2.28 のスペクトルデータは図 2.17 に示したフィルターの透過率やグレーティングの回折効率、CCD の量子効率を含んでいる。図 2.28 のエネルギー上限はアルミニウムフィルターの透過率は 73 eV 以上、回折効率は 130 eV 以上の領域で急激に減衰することに起因しており、実際の高調波のカットオフエネルギーはこれより高い領域まで伸びていると考えられる。なお、660 nm 基本波とジルコニウムフィルターを用いた場合の高調波は、図 5.3 のように 80~90 eV を境として効率曲線によらない減衰が見られるので、これが高調波のカットオフエネルギーと確認できる。

## 第3章

# 二重スリット干渉計による定常状態の屈折率計測

本章については、5年以内に雑誌等で刊行予定のため、非公開。

## 第4章

# ポンプ・プローブ時間分解屈折率計測

本章については、5年以内に雑誌等で刊行予定のため、非公開。

## 第5章

# ポンプ・プローブ時間分解屈折率計測の 改良

本章については、5年以内に雑誌等で刊行予定のため、非公開。

## 第6章

# まとめと今後の展望

本研究では、固体の伝導電子のアト秒領域の超高速ダイナミクスを捉えることを目指して、高いキャリア周波数や空間コヒーレンスを利点とする新しい光源である高次高調波を用いて、時間分解測定への応用が可能な屈折率計測手法を確立するために、二重スリット干渉計による位相敏感な計測装置を開発した。

まず計測の前段階として、高次高調波発生装置や高調波のキャラクタリゼーションを行う分光器の特性を理解し、OPAの導入と調整、分光器の分解能向上や波長較正といった改善を通じて、本研究の屈折率計測に堪えうるパフォーマンスを発揮できるよう装置を最適化した。

次に計測実験の第一段階として、物質の定常状態の屈折率計測を行った。OPA基本波の特長を活かした波長可変の高次高調波を利用して、片側にアルミニウム薄膜試料を貼った二重スリットの干渉像を観測し、屈折率の実部と虚部を同時に測定した。OPAの波長設定を変え高次高調波のエネルギーを万遍なく動かして、アルミニウムのL殻吸収端72.8 eV周辺の屈折率分散の詳細を明らかとした実験結果は、試料表面の酸化膜の効果を加味すると文献値と整合した。よって放射光による屈折率虚部測定からKramers-Kronig変換する従来手法とは異なり、試料のEUV領域の複素屈折率分散を正しく直接測定する手法を確立した。本研究で構築した波長可変な高次高調波とダブルスリット干渉計を用いたシステムが、EUV領域における物質の複素屈折率のエネルギー依存性を計測できることを証明した。この波長域で高次高調波により複素屈折率を初めて計測した成果となった。

そしてその成果を踏まえて、第二段階の時間分解測定に発展させた。波面分割型のポンプ・プローブの考え方に基つき、ポンプ・プローブ遅延時間の精密な制御や対照実験のための条件安定化に注意を払って、ポンプ・プローブ時間分解測定用の装置を構築、追加し、ポンプの有無による二重スリット干渉像の位相差分を計測した。

さらにポンプ・プローブ時間分解測定について検証を行い、位相差分スペクトルの離散的エネルギーを連続的に埋めるためのOPA基本波への変更や、系統誤差を抑えるビームポインティング安定化機構の導入、解析手法の検討・改善といった改良を加え、現状での位相差分の検出性能の評価を行い、干渉像のモデル関数の不適合や、高次高調波の等位相面に関する情報の不足によって系統誤差が生じていることが検出限界を決めているという点を突き止めた。

このように本研究で開発した計測手法および計測装置は、屈折率の時間分解計測法として、従来は困難であった、物質を可視光超短パルスで励起した際の電子のダイナミクスにアクセスする大変重要

なツールの第一歩となった。また産業応用の面では、半導体製造分野で将来の鍵を握る EUV リソグラフィにおいて、光学素子設計のために屈折率実部の精密計測法が関わる役割も注目すべきである。

前者の意義としては、超短パルスレーザーの物質への相互作用、アブレーションの物理に繋がる点が挙げられる。瞬間的に光励起された金属中の伝導帯電子のダイナミクスを議論した先行研究 [36] では、電子系や格子系のエネルギー輸送について3つの異なる速度スケールの緩和過程を提示している。第一に光を吸収した電子が弾道運動している非平衡状態で、電子の運動速度は  $10^6$  m/s 程度とされる。第二段階では、電子同士の衝突により電子系がフェルミ分布に従う平衡状態に移るが、格子温度とは異なる電子温度をもっており、高温の電子により  $10^4$  m/s 以下の速度でエネルギーが拡散していく。最後に電子系と格子系とが平衡状態に達し、格子系により  $10^2$  m/s 以下の速度で熱拡散が進む。この3つの過程のうち、最初の弾道運動については、電子の平均自由行程が 100 nm 以下のオーダー<sup>\*1</sup>であるから、速度を時間スケールに換算すると 100 fs 以下となる。本装置の基本波パルス幅はこの時間スケールに相当するので、検出限界の向上によって電子の弾道運動を観測し得ると考えられる。そして近年、参考文献 [37] のように、超短パルスレーザーを用いたアブレーションによる物質加工が、物質の種類を問わず高精度、高速性、熱的ダメージの低減といった利点をもつことから盛んに研究されているが、加工に必要なエネルギー密度を評価するために対象物の励起電子の弾道運動による効果を取り入れることが重要だと報告されている（参考文献 [38]）。従って電子のダイナミクスを実験的に観測することは、こうしたレーザーアブレーション分野で要求される物質の熱物理的特性の解明に役立つ発展性を秘めている。特に本研究で試料として用いたアルミニウムはエレクトロニクスにおいて基幹的な物質であり、その特性に関する知見は貴重となる。

後者の EUV リソグラフィについては、屈折率実部の制御が重要となる素子の例として、位相シフトマスクが挙げられる。位相シフトマスクとは、不透明な遮光膜のパターンを用いる単純なバイナリーマスクに代わり、リソグラフィの転写特性を改善するフォトマスクであり、露光波長以下の回路線幅を実現するための手法の一つである。半透明の遮光膜パターンを用いることで、透過した光に遮光膜の屈折率実部による位相変化、 $180^\circ$  の位相反転を引き起こし、半導体ウェハー上で位相反転した光と反転していない光を干渉させながら露光することで、解像度や焦点深度を向上させる。この技術は EUV ではない長波長領域では既に実用化されているが、EUV 領域では位相シフト量の計測・制御の課題があり開発途上となっている。Intel 社のグループは、2010 年の報告 [39] において、焦点変動を 3 nm に抑えるにはマスクの位相精度  $2^\circ$  が必要と見積もっている。また 2013 年の参考文献 [40] では、放射光施設 Advanced Light Source での EUV マスクの反射測定実験により、波長 13.6 nm において位相計測精度  $5^\circ$  ( $3\sigma$ ) を達成したという報告がなされている。本研究の 5.3.2 節にて示した位相検出限界  $35$  mrad =  $2^\circ$  は、波長 17 nm 前後、透過測定という条件であるが、精度としてはこの報告に匹敵する。ただ回路線幅の微細化も年々進歩しており、今後は一層高い性能が要求されると考えられる。このような用途においても Kramers-Kronig 変換を用いず直接に屈折率を計測することが重要である。

現在の装置では検出限界のために、ポンプ光で試料を励起した瞬間の伝導帯の電子温度上昇による屈折率変化を捉えることはできなかったが、今後の課題に道筋をつけることができた。現状の検出限界でもポンプによる屈折率変化が観測できるような新たな試料の探索や、検出限界向上のために、モデ

<sup>\*1</sup> 例えばアルミニウムの電子の平均自由行程は同文献で 46 nm という計算値が示されている。

---

ル関数導出に用いた近似の問題、二重スリットの開口の形が理想的な長方形から歪んでいることによる効果、二重スリットに当たる高調波の波面が前提としている平面波からずれている可能性などの検討と改善が必要と言える。積算時間や高次高調波の強度を増すことで統計誤差を減少させるとともに、高次高調波の波面分布の同定や、実際のスリット形状の厳密な測定、スリット形状の最適化、モデル関数の再構築などによって系統誤差も抑え込むことで、本研究のさらなる展望が開けると期待される。

尚、本研究は共同研究である。筆者は本論文に記載した内容全般について主体的な寄与を果たした。実験中、データ取得の面で中心的に取り組んだ他、解析面では特に重要な筆者独自の寄与として、3.6.3 節の考察全体、4.2.1 節や 5.1.2 節に述べたポンプ・プローブ用の各光学素子の配置や寸法の設計、4.2.2 節の計算全体、4.5.3 節の考察全体、5.2 節のシミュレーション全体、そして本章脚注の考察全体が挙げられる。



## 謝辞

本論文は東京大学大学院理学系研究科博士課程の学位論文として書かれたものです。私がこのように挑戦的な実験を行い博士論文を執筆することができたのは、五神・湯本・井手口研究室（旧称：五神研究室）の先生方の親身なご指導や、先輩後輩の手助け、意見交換、並びに職員の方々、並びに家族の手厚いサポートを頂けたためです。この場を借りて深く感謝を申し上げたく存じます。

前指導教員の五神真総長には修士課程から博士課程 2 年次まで指導教員としてご指導を賜り、定期的に行われる高次高調波のミーティングにて鋭いご指摘度々頂きました。とりわけ本研究の方向性や物理的意義について明確な方針を示してくださり、大変御世話に預かりました。

現指導教員の吉岡孝高准教授には現場レベルで当を得たご助言、特に実験上で起こった問題に対して自ら解決能力を養うような有意義なご指導を数え切れないほど頂いております。職務が多くご多用中にもかかわらず、高次高調波のミーティングでは毎回議論のお時間をくださり、未熟な私の成長を見守ってくださいました。

特任研究員の平野大輔博士は、本研究の共同実験者であり、二重スリット干渉測定のアイディアの発案者でもあります。研究全体にわたり大変御世話になりました。このような先進的な研究に参加する機会をくださり御礼申し上げます。

特任助教の大間知潤子博士には、チタンサファイア再生増幅器のビーム品質測定や SPIDER のセットアップなど、丁寧な手助けを頂きました。

吉岡准教授と大間知博士には、真空チャンバー、分光器等の基幹装置の設計や、多数の実験装置の選定、調達などのお力添えを頂きました。

横浜国立大学大学院工学研究院助教の嵐田雄介博士には、実験室での助力やご相談で御世話になりました。

分光エリプソメトリーによる酸化膜厚測定の際は、助教の小西邦昭博士にご協力を頂きました。

加えて、ALPS（フォトンサイエンス・リーディング大学院）コース副指導教員の山内薫教授には、履修報告ミーティングやシンポジウムの機会を頂き、他の ALPS コース生も交えて議論を深めることができました。

分光器の波長校正では、岩崎純史准教授のご厚意で貸し出して頂いたホローカソードランプを使用しました。

また、ビームポインティング安定化機構の製作・実装にあたっては上記の方々の他、夏沛宇氏、森田悠介氏、根本夏紀氏をはじめ多数の研究室メンバーにご協力頂きました。

五神研究室秘書室や理学系研究科、物理学専攻のスタッフの方々には事務面で度々御世話になりま

した。

最後に、本研究を支援してくださいました皆様への感謝とともに、五神・湯本・井手口研究室の益々の飛躍、日本の科学技術の一層の発展を祈念しております。

## 参考文献

- [1] M. Schultze et al., *Science* 346, 1348 (2014).
- [2] T. H. Maiman, *Nature* 187, 493 (1960).
- [3] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* 7, 118 (1961).
- [4] P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite, and N. K. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* 42, 1127 (1979).
- [5] P. Kruit, J. Kimman, H. G. Muller, and M. J. van der Wiel, *Phys. Rev. A* 28, 248 (1983).
- [6] T. J. McIlrath, P. H. Bucksbaum, R. R. Freeman, and M. Bashkansky, *Phys. Rev. A* 35, 4611 (1987).
- [7] J. J. Macklin, J. D. Kmetec, and C. L. Gordon, *Phys. Rev. Lett.* 70, 766 (1993).
- [8] Keldysh L. V., *Sov. Phys. JETP* 20 1307 (1965).
- [9] K. C. Kulander, K. J. Schafer, and J. L. Krause, *Proceedings of the Workshop, Super Intense Laser Atom Physics (SILAP) III* (Plenum, New York, 1993).
- [10] P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* 71, 1995 (1993).
- [11] University of Münster, "High-order Harmonic Generation," <http://www.uni-muenster.de/Physik.PI/Zacharias/en/research/hh/hhg.html>, 参照 2013-1-6.
- [12] Eleftherios Goulielmakis, *Nat. Phot.* 6,142-143 (2012).
- [13] T. Popmintchev, M.-C. Chen, P. Arpin, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn, *Nat. Phot.* 4, 822 (2010)
- [14] Takahashi, E. J., Kanai, T., Ishikawa, K. L., Nabekawa, Y. and Midorikawa, K., *Phys. Rev. Lett.* 101, 253901 (2008).
- [15] Tenio Popmintchev et al., *Science* 335, 1287 (2012).
- [16] J. Levesque, D. Zeidler, J. P. Marangos, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve, *Phys. Rev. Lett.* 98, 183903 (2007).
- [17] J. J. Macklin, J. D. Kmetec, and C. L. Gordon III, *Phys. Rev. Lett.* 70, 766 (1993).
- [18] 社団法人レーザー学会編『先端固体レーザー』オーム社, 221-229 (2011).
- [19] HORIBA Jobin Yvon, "TGS300 SPECTROGRAPH," <https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Gratings/tgs300.pdf>, 参照 2012-12-20.
- [20] National Institute of Standards and Technology, "NIST Atomic Spectra Database," [http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html), 参照 2015-11-20.

- [21] Lawrence Berkeley National Laboratory, "CXRO X-Ray Interactions With Matter," [http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/](http://henke.lbl.gov/optical_constants/), 参照 2012-12-26.
- [22] Aleksandar D. Rakic. Appl. Opt. 34, 4755, (1995).
- [23] C. Chang, E. Anderson, P. Naulleau, E. Gullikson, K. Goldberg, and D. Attwood, Opt. Lett. 27, 1028 (2002).
- [24] Lucy A. Wilson, Andrew K. Rossall, Erik Wagenaars, Cephise M. Cacho, Emma Springate, I. C. Edmond Turcu, and Greg J. Tallents, Appl. Opt. 51, 2057-2061 (2012).
- [25] Masato Nakasuji, Akifumi Tokimasa, Tetsuo Harada, Yutaka Nagata, Takeo Watanabe, Katsumi Midorikawa, and Hiroo Kinoshita, Japan. J. Appl. Phys., 51(6S), 06FB09 (2012).
- [26] H. J. Hagemann et. al., J. Opt. Soc. Am. A 65, 742 (1975)
- [27] A. Das et al., Appl. Opt. 51, 7402 (2012).
- [28] Wikipedia, "フレネル回折" <https://ja.wikipedia.org/wiki/フレネル回折>, 参照 2015-12-08.
- [29] Paul, P. M. et al. Science 292, 1689 - 1692 (2001).
- [30] Mikhail Polyanskiy, "RefractiveIndex.INFO - Refractive index database," <http://refractiveindex.info/>, 参照 2015-08-24.
- [31] Olson, C. G., Lynch, D. W., Solid State Commun. 31, 601-605 (1979).
- [32] A. G. Mathewson and H. P. Myers, J. Phys. F 2, 403 (1972).
- [33] 浜松ホトニクス, "2次元 PSD S2044 — 浜松ホトニクス," <https://www.hamamatsu.com/jp/ja/product/alpha/NUM/4156/S2044/index.html>, 参照 2016-10-03.
- [34] David T. Lloyd, Kevin O' Keeffe, and Simon M. Hooker, Opt. Lett. 38, 1173-1175 (2013).
- [35] Samuel T. Murphy, Szymon L. Daraszewicz, Yvelin Giret, Matthew Watkins, Alexander L. Shluger, Katsumi Tanimura, and Dorothy M. Duffy, Phys. Rev. B 92, 134110 (2015).
- [36] J. Hohlfeld, S.-S. Wellershoff, J. Güdde, U. Conrad, V. Jähnke, E. Matthias, Chem. Phys. 251, 237 - 258 (2000).
- [37] M. D. Shirk and P. A. Molian, J. Laser Appl. 10, 18 (1998).
- [38] J. K. Chen and J. E. Beraun, Numer. Heat Tr. A-Appl., 40:1, 1-20 (2001).
- [39] Yan, P.-Y., Leeson, M. J., Lee, S. H., Zhang, G. and Gullikson, E., 2010 International Symposium on EUVL MA-P10 (2010).
- [40] Hiroyoshi Tanabe, Tetsunori Murachi, Seh-Jin Park, Eric M. Gullikson, Tsukasa Abe, and Naoya Hayashi, Proc. SPIE 8880, Photomask Technology 2013, 88801D (2013).