

## 小特集 超短パルスレーザーによるナノアブレーション研究の最前線

# 7. 高強度短パルスレーザー照射下にある 絶縁材料の第一原理計算

## First-Principles Calculations for Dielectrics under Intense Short Laser Irradiation

乙部智仁, 矢花一浩<sup>1)</sup>, 佐藤駿丞<sup>2)</sup>, 篠原 康<sup>3)</sup>

OTOBE Tomohito, YABANA Kazuhiro<sup>1)</sup>, SATO Shunsuke A.<sup>2)</sup> and SHINOHARA Yasushi<sup>3)</sup>

量子科学技術研究開発機構, <sup>1)</sup>筑波大学計算科学研究センター,

<sup>2)</sup>マックスプランク研究所, <sup>3)</sup>東京大学大学院工学系研究科

(原稿受付: 2018年1月25日)

高強度レーザーを絶縁体に照射すると非線形過程による電子励起が起こる。電子励起は絶縁体の光学物性を著しく変化させるため高強度レーザーと誘電体の相互作用は電子ダイナミクスを直接解くことでしか理解することができない。本研究では電子ダイナミクスを記述する時間依存密度汎関数理論と電磁場の伝搬を記述するマクスウェル方程式を結合した多階層シミュレーション手法を開発した。この手法を用いて $\alpha$ 水晶のレーザーアブレーション過程を計算することで加工痕の深さを定性的に再現できることが明らかとなった。

### Keywords:

TD-DFT, Maxwell equation, Multi-scale simulation, laser ablation

### 7.1 序論

高強度レーザーが絶縁体表面に照射されると多光子吸収またはトンネル過程などの非線形過程による電子励起が起きる。励起電子数が多くなると絶縁体表面はプラズマ化し高エネルギー状態になる。このエネルギーが電子からイオンに移行し物質表面が蒸発する現象はレーザーアブレーションとして基礎、及び応用の両面から精力的に研究が進められている[1, 2]。

光の強度が弱い場合、光と固体の相互作用は物質の線形分極を記述する誘電関数と光の伝搬を記述するマクスウェル方程式の組み合わせによって理解される。しかし光強度が増すにつれて、非線形分極や非線形光吸収によるプラズマ生成に起因した誘電応答の変化などの非線形効果が著しくなり、誘電関数だけでは物質の応答を正しく記述できなくなる。このような物質の強い非線形応答を記述するには、物質内の非線形電子ダイナミクスを考慮する必要がある。

強いレーザー場に晒された固体電子の記述は確率方程式を用いたモデル計算[3]が主である。この際、非線形電子励起過程はケルディッシュ理論[4]で近似されるのが一般的である。しかしケルディッシュ理論はバンド端の構造のみを考慮した理論であり、広いエネルギー範囲で多くの電子遷移が起きるような場合には不十分な理論である。

我々はこれまでに非線形電子励起過程のシミュレーション手法を発展させてきた。これまでに、時間依存密度汎関

数理論 (TD-DFT=Time dependent density functional theory) [5]を用いて誘電体の金属化[6], コヒーレントフォノン生成[7], 電子励起による光学特性変化[8], 超高速光応答を引き起こす動的フランツ-ケルディッシュ効果[9]の記述及びその物理過程を明らかにしてきた。本章では電磁気学 (マクスウェル方程式) と量子力学を連結した新たな多階層シミュレーション手法[10]及び水晶のアブレーション過程の計算結果[11]について紹介したい。

### 7.2 光と電子の第一原理計算

密度汎関数理論 (DFT=Density functional theory) は物質の基底状態を厳密に取り扱うことのできる理論であり、分子や結晶の構造、及びその電子状態を調べるための手法として広範な分野に応用されている[12]。DFTでは、系の電子状態は、コーン-シャム方程式と呼ばれる電子密度 $n(\vec{r})$ によって決まる一体ポテンシャル $V[n(\vec{r})]$ を含む一体シュレディンガー方程式型の方程式によって記述される。結晶中の電子を対象とする時、コーン-シャム方程式はブロッホの定理により

$$\epsilon_{i,k} u_{i,k}(\vec{r}) = \left[ \frac{1}{2m} (\vec{p} + \vec{k})^2 + V[n(\vec{r})] + V_{\text{ion}} \right] u_{i,k}(\vec{r}) \quad (1)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{i,k} |u_{i,k}(\vec{r})|^2 \quad (2)$$

となる。引数 $i$ と $k$ はそれぞれバンドとブロッホ波数を表

Kansai Photon Science Institute, Quantum Beam Science Research Directorate, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, Kizugawa, KYOTO 619-0215, Japan  
corresponding author's e-mail: otohe.tomohito@qst.go.jp

す。一体ポテンシャル  $V[n(\vec{r})]$  は電子密度  $n(\vec{r})$  で定義されるハートリーポテンシャル

$$V_H(\vec{r}) = e^2 \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3)$$

と交換相関ポテンシャルを含む。交換相関ポテンシャルはDFTの精度を決める重要なポテンシャルであるが、ごく限られた場合を除いて、その厳密な形は未だ解明されていない。そのため、この交換相関ポテンシャルを近似する方法として局所密度近似 (LDA= Local density approximation)、一般化勾配近似 (GGA= Generalized gradient approximation) が良く利用されている。本章で示す計算結果は全て GGA に運動エネルギー密度による補正を与えたメタ GGA [13] を利用している。LDA や GGA では半導体や誘電体のバンドギャップを小さく見積もってしまう問題があるが、本章で利用するメタ GGA はこの問題をある程度解決するポテンシャルである。

TD-DFT は DFT を電子ダイナミクスや電子励起状態を記述できるように拡張したものである。TD-DFT では時間変化する外場によって時間変化する電子密度が中心的役割を果たす。一般に利用されるレーザーの波長は  $1 \mu\text{m}$  程度であり結晶の単位胞の大きさより十分に大きいので、単位胞の中では一様な電場とみなせる。また加工に使われるレーザー強度 ( $< 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ) では磁場の効果は無視することができる。レーザー場をベクトルポテンシャルで表すことで時間に依存するプロット関数  $u'_{i,k}$  は以下に示す時間依存コーンシャム方程式で記述される。

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} u'_{i,k}(\vec{r}, t) = \left[ \frac{1}{2m} \left( \vec{p} + \vec{k} + \frac{e}{c} \vec{A}(t) \right)^2 + V[\rho(\vec{r}, t)] + V_{\text{ion}} \right] u'_{i,k}(\vec{r}, t) \quad (4)$$

$$n(\vec{r}, t) = \sum_{i,k} \left| u'_{i,k}(\vec{r}, t) \right|^2 \quad (5)$$

一方で電磁場のダイナミクスを記述するマクスウェル方程式は、巨視的座標  $R$  でのベクトルポテンシャル  $\vec{A}_R$  と電流  $\vec{j}_R$  を用いて

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}_R(t)}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 \vec{A}_R(t)}{\partial R^2} = -\frac{4\pi}{c} \vec{j}_R(t) \quad (6)$$

となる。

各点  $R$  での電子ダイナミクスは二つの座標、巨視的座標  $R$  と微視的座標  $r$  に依存している電子ダイナミクスの空間スケールはレーザー電場の波長よりも十分短いため、異なる巨視的座標間での電子ダイナミクスは独立に取り扱うことができる。本章で紹介する手法ではマクスウェル方程式を空間点  $R_i$  で離散化し差分法を用いて解き、各空間点  $R_i$  毎に微視的なコーンシャム方程式 (5) を同時に解く (図 1)。式 (4) から各点  $R$  での電流  $\vec{j}_R(t)$  がえられ、式 (6) からベクトルポテンシャル  $\vec{A}_R(t)$  が得られる。式 (4) と (6) を連立して解くことにより摂動論を仮定せずレ

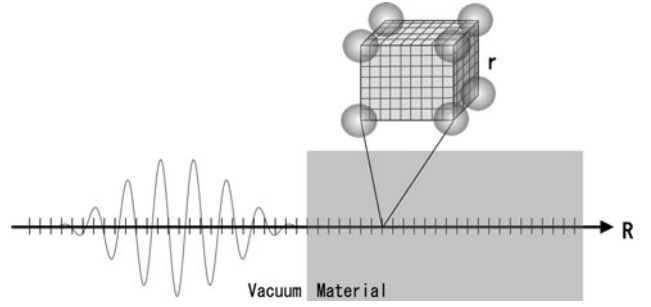


図 1 マクスウェル方程式を記述する座標  $R$  と時間依存コーンシャム方程式を記述する座標  $r$  の関係。

ザーの物質内の伝搬を記述することが可能になる。この電流密度  $\vec{j}_R(t)$  と電場  $\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}_R(t)}{\partial t}$  の間に光学伝導度を導入して線形化することで、よく用いられる線形媒質中のマクスウェル方程式に帰着する。

時間依存コーンシャム方程式のハミルトニアン及び波動関数は格子点で離散化し、高次差分法 [14] を用いて計算する。時間発展についてはテイラー展開の 4 次

$$u'(t+dt) = \sum_{l=0}^4 \frac{(-iH_{\text{KS}} dt)^l}{\hbar^l l!} u'(t) \quad (7)$$

により近似して解くことで高速な計算が可能となる。ここで  $H_{\text{KS}}$  は時間依存コーンシャム方程式のハミルトニアンである。

電磁場を記述するマクロな空間点で時間依存コーンシャム方程式を計算するため、その計算量は膨大なものになる。「京」に代表される現代的なスーパーコンピュータを駆使することで、こうした物質の応答の非線形性を考慮した光伝播のシミュレーションが現実のものとなった。しかしながら、電磁場を記述するマクロな空間点を 3 次元にしたシミュレーションを行うことは未だ困難であり、次世代のスーパーコンピュータを必要とする。本章で紹介する計算は全てマクスウェル方程式を 1 次元空間、時間依存コーンシャム方程式を 3 次元空間で解いたものである。

### 7.3 $\alpha$ 水晶のアブレーション深さ評価

この章では代表的な透明材料である水晶のレーザー励起過程について紹介する。実験で用いられるフェムト秒レーザーはチタンサファイア結晶を利用したものが多く波長  $800 \text{ nm}$  ( $1.55 \text{ eV}$ ) であり、光子のエネルギーは水晶のバンドギャップ  $9 \text{ eV}$  より小さく電子励起には最低でも 6 光子が必要となる。レーザーアブレーションを起こすほどのレーザー強度となると更に高次の非線形現象であるトンネル現象による励起となる。

図 2 に  $\alpha$  水晶にピーク強度  $1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  の極短パルスレーザーを照射した時の典型的なシミュレーション結果を示した。図 2 (a) は時刻  $t=0 \text{ fs}$  のレーザー電場を示している。横軸は水晶表面からの距離  $R$  で正の領域が水晶内部、負の領域が真空である。矢印はレーザーの進行方向を示している。レーザーのベクトルポテンシャルは

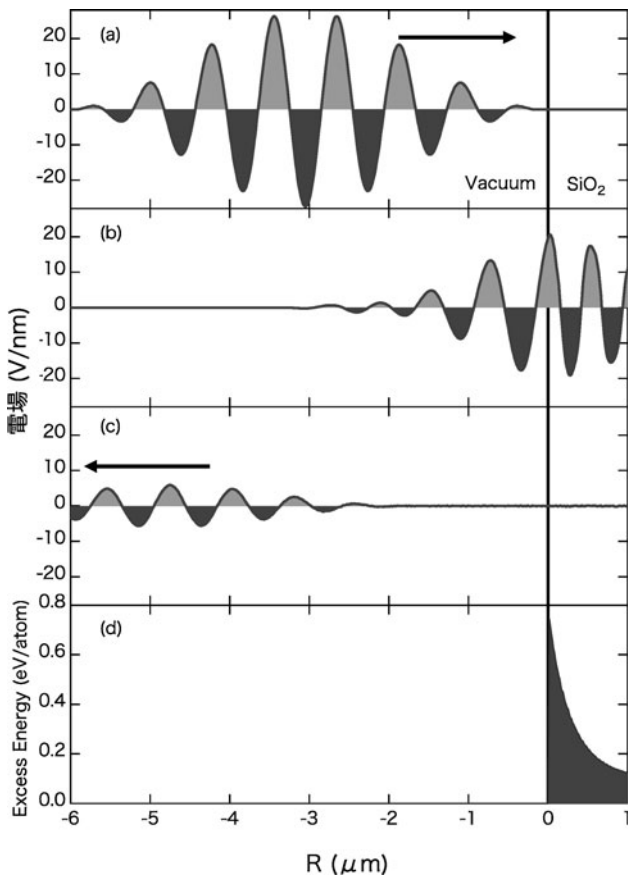


図2  $\alpha$  水晶に入射した高強度パルスレーザーの伝搬に対するマックスウェル方程式と時間依存コーンシャム方程式による多階層計算の結果。(a)はレーザーが物質に入射する前の初期状態 ( $t = 0$  fs), (b)はレーザーが物質に到達し反射と透過が起きている時刻 ( $t = 11.6$  fs), (c)は透過波と反射波に別れた後の時刻 ( $t = 26.1$  fs) での光電場を表す。(d)は(c)におけるエネルギー分布を表す。

$$\vec{A}_R(t) = \hat{z} A_0 \cos \omega t_R \sin^2 \pi \frac{t_R}{T_P} \quad (8)$$

で定義され、時間範囲 ( $0 < t_R < T_P$ ) でのみ値を持つ。 $t_R$  は空間の場所に依存した時間  $t_R = t - R/c$  である。 $\omega$  はレーザーの振動数 (1.55 eV),  $T_P$  は 19.2 fs とした。一般にパルス幅  $\tau$  は半値全幅で定義される。 $T_P$  と  $\tau$  は  $\tau = 0.364 T_P$  で関係づけられ、この場合  $\tau = 7$  fs である。

図2 (b)は時刻  $t = 11.6$  fs での電場波形である。レーザーが水晶に侵入している様子が見取れる。水晶内部では水晶の屈折率による波長の変化が起きている。

図2 (c)は  $t = 26.1$  fs での電場波形である。レーザーは反射波と透過波に別れお互い逆方向に進行している。透過波は図で示している空間より奥に進行しており見えていない。この時の光から電子に移行したエネルギーを図2 (d)に示した。表面付近にレーザー場は存在していないが、電子励起により水晶内部にエネルギー分布が形成されているのがわかる。レーザーから電子へのエネルギー移行は非線形過程のため表面から内部に向けて指数関数的分布となっている。

水晶内部の原子あたりの励起エネルギー分布のレーザー強度依存性を図3に示した。励起エネルギーは電子が感じ

るレーザー電場  $\mathcal{E}_R(t)$  と誘起された電流  $J_R(t)$  から計算されるエネルギー付与

$$E_R = \int dt \mathcal{E}_R(t) J_R(t)$$

から求めている。各線はエネルギーの低い方から 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 5.0, 10.0,  $20.0 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> である。パルス幅は全て  $\tau = 7$  fs とした。レーザー強度の上昇に伴い表面近傍でのエネルギー分布が急激に変化していることがわかる。

励起エネルギーと加工を考える上で重要と思われる閾値には融点 (Melting energy) と凝集エネルギー (Cohesive energy) がある。図3の点線はそれぞれ水晶の融点 (0.6 eV/atom) と凝集エネルギー (6 eV/atom) である。各値は Hicks らの論文[15]から引用した。

アブレーション閾値では膜剥がれ (スパレーション) が起きる[16-18]。これは励起された部分で発生する圧力波が表面で反射されることによって引っ張り応力になることに起因しており、形成される穴は比較的平坦で浅い。一方レーザー強度が増して格子系へのエネルギー付与が大きくなると最終的に小さなクラスターや原子が放出される気化過程が起こる。以上のことから、レーザー強度の高い領域では原子間の凝集エネルギーがアブレーションを決める指標になると考えられる。図4に凝集エネルギーと励起エネルギーが一致する深さをアブレーション深さとし、レーザー強度の関数として実線と丸で示した。アブレーション深さは  $7$  J/cm<sup>2</sup> 以上では  $100$  nm 程度になることがわかる。

パルス幅 7 fs, 光子エネルギー 1.55 eV のレーザーによる溶融石英のアブレーション深さの実験値[19]を図4に青で示した。アブレーション深さは  $100$  nm で飽和しており、我々の計算結果はアブレーション閾値を定性的に再現していることがわかる。

一方で  $4$  J/cm<sup>2</sup> 以下では、実験値は我々の計算値より深

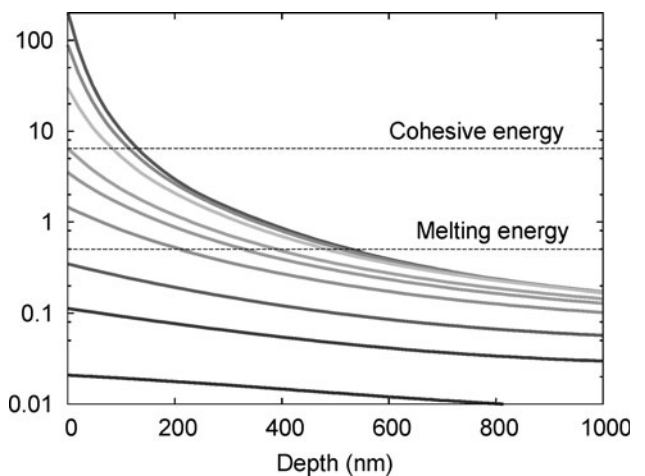


図3 パルスレーザーから  $\alpha$  水晶への移行したエネルギーを、表面からの深さに対して示す。レーザーのピーク強度は下から上 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 5.0, 10.0,  $20.0 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> である。水平線は、 $\alpha$  水晶の原子あたりの平均した凝集エネルギー (Cohesive energy) と融解エネルギー (Melting energy) を示す。

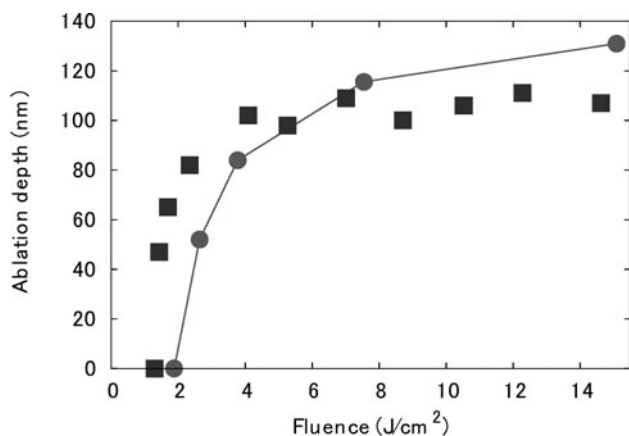


図4 多階層計算で得られたエネルギー移行量が凝集エネルギーと一致する深さから見積もったアブレーション深さ (●) と実験値 (■) の比較。実験値は文献[19]より転載。

い穴が開くことを示している。アブレーション閾値についても多少の差異が見られる。前述のように実際のアブレーションではまずスパレーションが起きている。スパレーションは音響フォノンの波長で決まる厚みの膜を効率的に剥がす過程であるため、凝集エネルギーによる見積もりが合わなくなっていることを示唆している。

#### 7.4 おわりに

本章は、高強度極短パルスレーザーによる絶縁体のアブレーション過程の TD-DFT に基づいた計算手法及び結果について、 $\alpha$  水晶を例にして紹介した。高強度レーザーを絶縁体に照射すると、数フェムト秒以下の時間で、レーザー電場により物質中の電子は強く励起され、物質の光学特性は基底状態から大きく変化する。物性の変化はレーザーの伝搬を変化させるため電子の運動と光の伝搬を同時に解く必要がある。

我々はマックスウェル方程式と TD-DFT の基礎方程式である時間依存コーンシャム方程式を異なった空間スケールで解く多階層計算手法の理論と計算手法を開発した。本計算手法は現代的なスーパーコンピュータを駆使することで初めて可能となった、きわめて大規模なシミュレーションである。本手法は電子ダイナミクスと光のダイナミクスをナノメートル以下の空間解像度、アト秒の時間解像度で調べる手段を与えている。計算で得られたアブレーション深さは実験と良い一致を見せており、その有用性が示された。計算では任意のレーザーパラメータによる、固体、薄膜ナノ物質といった様々な標的物質の非線形応答を扱うことができる。

電子と光の相互作用の詳細を調べられるようになった一方、未だ解決できていない問題も数多くある。基礎理論として用いている時間依存密度汎関数理論は発展途上にあ

る。電子間の散乱が十分に取り入れられておらず、電子緩和過程や電子雪崩といったより時間スケールの長い現象に適応できていない。電子と格子間の相互作用についても十分に解明されておらず、さらなる発展が求められる。加工では最終的に原子のダイナミクスが重要となっているが、本稿で紹介した手法の範囲での記述は現在のところ不可能である。これに関しては分子動力学計算や流体力学計算などと繋いだ新たな多階層計算アプローチを開発していく必要がある。

#### 謝辞

本章の研究内容はワシントン大学の George F. Bertsch 氏との共同研究に基づいており、同氏に感謝する。本章の研究の一部は科学研究費補助金 (15H03674, 特別研究員奨励費26-1511), 文部科学省ポスト「京」重点課題7「次世代を支える新機能デバイス・高性能材料の創生」(CDMSI), 文部科学省ポスト「京」萌芽的課題「複合相関が織りなす極限マテリアル—原子スケールからのアプローチ」, および国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST) の研究成果展開事業「センター・オブ・イノベーション (COI) プログラム」の支援によって行われたものである。本章で述べた研究は筑波大学, 東京大学物性研究所のスーパーコンピュータ, 理化学研究所のスーパーコンピュータ「京」を利用して得られたものである。

#### 参考文献

- [1] R.R. Gattass and E. Mazur, *Nat. Photonics* **2**, 219 (2008).
- [2] J. Reif, *Laser-surface Interactions for New Material Production*, edited by A. Miotello and P.M. Ossi (Springer, Berlin, 2010).
- [3] B. Rethfeld, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 187401 (2004).
- [4] L.V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP* **20**, 1307 (1965).
- [5] E. Runge and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).
- [6] T. Otobe *et al.*, *Phys. Rev. B* **77**, 165104 (2008).
- [7] Y. Shinohara *et al.*, *Phys. Rev. B* **82**, 155110 (2010).
- [8] S.A. Sato *et al.*, *Phys. Rev. B* **89**, 064304 (2014).
- [9] T. Otobe *et al.*, *Phys. Rev. B* **93**, 045124 (2016).
- [10] K. Yabana *et al.*, *Phys. Rev. B* **85**, 045134 (2012).
- [11] S.A. Sato *et al.*, *Phys. Rev. B* **92**, 205413 (2015).
- [12] R.O. Jones, *Rev. Mod. Phys.* **87**, 897 (2015).
- [13] A.D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **124**, 221101 (2006).
- [14] J. Chelikowsky *Phys. Rev. B* **50**, 11355 (1994).
- [15] D.G. Hicks *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 025502 (2006).
- [16] T. Kumada *et al.*, *J. Appl. Phys.* **115**, 103504 (2014).
- [17] T. Kumada *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 221605 (2015).
- [18] T. Kumada *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 011102 (2016).
- [19] O. Utéza *et al.*, *Appl. Phys. A* **105**, 131 (2011).