

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K03702

研究課題名（和文）高効率三次高調波用ガスセルを用いた時間分解光電子分光システムの開発

研究課題名（英文）Development of the time-resolved photoemission measurement using the laser third harmonics generated by high efficient rare gas cell.

研究代表者

東 純平（Azuma, Junpei）

佐賀大学・シンクロトロン光応用研究センター・准教授

研究者番号：40372768

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：時間分解光電子分光測定に用いる三次高調波発生システムを製作し、性能評価を行った。三次高調波発生システムのカセルにXeガスを200 Torrの圧力で封入し、420 nmのレーザー光を100 mW以上入力すると、生成された三次高調波により毎秒 6×10^8 個以上の光電子を励起可能であることが確かめられた。今回製作したガスセルとTi:sapphire再生増幅器との組み合わせでは8.9eVの三次高調波を安定に出力可能である。これにより、時間分解光電子分光測定のエネルギー範囲と波数範囲を広げる事が可能となり、より幅広い物質の励起電子状態を調べる事が可能となる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ガスセルを用いた三次高調波発生による時間分解光電子分光システムは現在も開発が進められている。2020年にはYb系レーザーを用いて10.8 eVの三次高調波を発生させるシステムが二つの研究グループから出されている。本研究で製作した三次高調波発生システムのカセルもYb系レーザーにそのまま対応可能であり、レーザーの導入によって更なる性能向上が期待される。ガスセルを用いた6～11 eVのエネルギー領域においてはMgF₂単結晶の複屈折性を利用した円偏光発生用の1/4波長板も実用化されており、レーザーの円偏光とスピン検出器を組み合わせた時間分解スピン分解光電子分光への更なる応用、波及効果も期待できる。

研究成果の概要（英文）：A third harmonic generation system for time-resolved photoemission spectroscopy has been fabricated and its performance has been evaluated. When Xe gas is filled into the gas cell of the third harmonic generation system at a pressure of 200 Torr and a 420 nm laser light input of 100 mW, the generated third harmonics can excite more than 6×10^8 to the 8th power photoelectrons per second. While BBO crystals, which are usually used for harmonic generation in solid media, are limited to photon energy of 6 eV, the combination of the gas cell fabricated in this study and a Ti:sapphire regenerative amplifier can stably output third-order harmonics of 8.9 eV. This allows the energy and wavenumber ranges of time-resolved photoemission spectroscopy to be extended, making it possible to study the excited electronic states of a wider range of materials.

研究分野：数物系科学

キーワード：光電子分光 レーザー 時間分解光電子分光 非線形光学応答 励起電子状態

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

角度分解光電子分光法は光電子の運動エネルギーだけでなく、光電子の放出角ならびに光電子ピークの励起光エネルギー依存性から物質内部の運動量まで調べる事が可能であり、電子状態の三次元的なバンド構造を実験的に決定することのできる非常に強力な手法である。この為、強相関電子系や超伝導体、トポロジカル絶縁体などの特異な電子状態を示す物質の研究に用いられ成果を挙げてきた。更にはスピン検出器と組み合わせる事で占有電子状態のエネルギー、運動量、スピンという全ての情報を得ることができ、いわゆる電子系の基底状態における完全実験が可能になりつつある。

これら従来の角度分解光電子分光の手法に加えて、光源として超短パルスレーザーを用いることにより、非占有電子状態の電子・スピン構造やその過渡的な時間応答、緩和過程までも調べる事が可能な時間分解光電子分光法もまた徐々に成果を出しつつある。

時間分解光電子分光法では非線形結晶によって発生させた6 eV以下の高調波を光電子放出用のプローブ光として用いるのが最も容易で一般的である。しかしながら通常物質の仕事関数は4 eV以上あるので、フェルミ準位から二次電子の裾まで1 eV程度の束縛エネルギー範囲しか測定が出来ず、放出される電子の運動エネルギーも1~2 eV程度と小さい事から、観測することの出来る運動量空間もわずかである。これらの問題点を解決する為に非線形結晶を使わずに希ガスジェットによって数10 eV以上の軟X線領域で高次高調波を発生させ利用する時間分解光電子分光システムの開発が世界中で精力的に行われている[1-3]。

真空中で希ガスのジェットに非常に強力なレーザーを入射する事で希ガスの電子が真空中にトンネル放出され、更にレーザーの振動電場によって加速され、元の希ガス原子に衝突再結合することにより高次高調波が発生する。発生メカニズムは非常に単純であるが、その原理的に 10^{15} W/cm²以上のピーク強度を持つレーザーパルスが必要である。パルス幅100 fsのレーザーでおおよそ10 mJというパルスエネルギーである。レーザーの時間平均出力はレーザー装置に入力される電力によって制限されるので、レーザーパルスの強度を上げる為に繰り返しが低くなるというトレードオフが発生する。希ガスによる高次高調波を発生可能なハイパワーレーザーシステムの繰り返しは高くても1 kHz程度と非常に低繰り返しである。

このような光源の低繰り返し性を補完する為にレーザーパルス一発当たりが発生する希ガス高調波の強度すなわち光電子強度を稼ぎたいところであるが、瞬間的に大強度の光によって光電子を放出させると光電子間のクーロン散乱によってエネルギー分解能が急激に悪化する空間電荷効果という別の問題を引き起こしてしまう。パルス幅100 fsのレーザー光のエネルギー広がり(=エネルギー分解能)よりも空間電荷効果を抑える為には光電子を 10^5 個/パルス以下にする必要がある[4]。高次高調波を発生可能な低繰り返しレーザーで光電子スペクトルを取得するには空間電荷効果を避けるために光量を落とした非常に長時間の測定が必要とされる。時間分解光電子分光を行う場合、ポンプ光とプローブ光の遅延時間を変えながら多数のスペクトルを取得する必要があるので更なる長時間測定が必要となり、そのため真空中で汚れにくい安定な試料などに測定対象が限られるなどの問題が起きている。これは次世代シンクロトロン光源として期待されるX線自由電子レーザーにおいても同様である。

ガスジェットと強力な真空排気装置の組み合わせではなく、LiFやMgF₂といった6~12 eV程度の真空紫外領域で透明な窓を使用したガスセルによる三次高調波発生は1970年代から知られている。Kung等によって報告された三次高調波発生用のガスセルは、種類の希ガスをガスセルに詰めて光の運動量保存則を満たさない非位相整合条件下で高調波を発生させる方法と、種類の希ガスの分圧をコントロールすることで屈折率を制御し位相整合条件を満たす方法が用いられている。長さ9.5 cmのガスセルを使用した355 nmから118 nmへの変換効率は前者で0.9%、後者では2.8%という非常に高い値を示す事が報告されている[5]。非線形結晶に比べれば変換効率は低いですが、非線形結晶よりも高エネルギーの光を取り出せること、また空間電荷効果により1パルス辺りの光量に制限があり非線形結晶からの高調波は強すぎることから、時間分解光電子分光用として三次高調波発生用のガスセルは非線形結晶よりも理想的な光源である。しかしながら、入射するレーザー強度と集光条件によってガス圧を最適な値に調整する必要がある事や、ガス中の不純物増加により希ガスを交換する必要がある事などから、三次高調波発生に必要なとされるレーザーシステムへの要求が緩いにも関わらずガスセルを用いた時間分解光電子分光システムの報告が少ないのが現状である。[6, 7]

2. 研究の目的

本来不活性な希ガスを定期的に交換する必要があるのは使用するガス圧が数百Paと低真空であり、ガスセル壁面からのガス放出を考慮しない低真空チャンバーとしての設計が原因と考えられる。超高真空用の既製技術を組み合わせる事で長期間希ガスの純度を保つことのできる密封型のガスセルを開発することは容易である。そこで本研究では12 eV以下の窓有り領域において高繰り返し、高効率且つ長期にわたって安定的に三次高調波を発生させられるガスセルの開発を行い、そのガスセルを用いた時間分解光電子分光システムの開発を行う。

3. 研究の方法

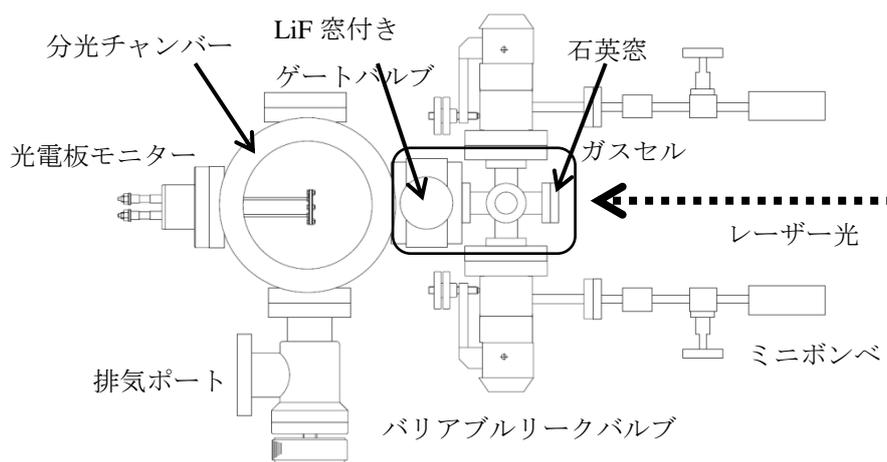


図1. ガスセルを用いた三次高調波発生システムの主要部分図面.

図1に本研究で設計製作を行ったガスセルを用いた三次高調波発生システムの主要な部分だけを抜き出した図面を示す。ガスセル本体はICF34フランジの六方管であり、レーザー光の入射側に石英窓、三次高調波の取り出し側にLiF窓付きのゲートバルブが取り付けられている。残りのポートに、希ガスを充填したミニボンベ付きバリアブルリークバルブ2個と、図1では省略されているがピラニーゲージとガスセル用の排気ポートが取り付けられたT管が接続されている。このガスセルの中心にレーザー光を焦点距離200 mmで集光して希ガスとの相互作用により三次高調波を発生させる。ただのLiF窓ではなくLiF窓付きのゲートバルブを用いるのは、LiF窓が劣化した際の交換を容易にする為と、実際の運用でウェッジの付いたLiF窓に交換する為である。ウェッジの付いたLiF窓は分光プリズムとして働くので、三次高調波と入力レーザー光を空間的に分離することが可能である。ミニボンベ2本にはXeとArガスがそれぞれ4気圧封入されており、バリアブルリークバルブを用いてガスセル内で混合する事が可能となっている。

ゲートバルブの下流には分光用のチャンバーがあり、三次高調波発生テストの際は光電板モニターを取り付ける。実際の運用では光電板モニターを取り外し、LiF窓付きのゲートバルブを介してメインの光電子分析装置に接続される。分光チャンバーにはその他に、変換されなかったレーザー光をブロックするスリットとLiF製の集光レンズが設置される。また分光チャンバーはガスセルとは別個の排気装置で超高真空に保たれ、万が一ガスセルのLiF窓に異常が生じてもメインの光電子分析装置の真空に影響を及ぼさない為の安全装置として機能する。

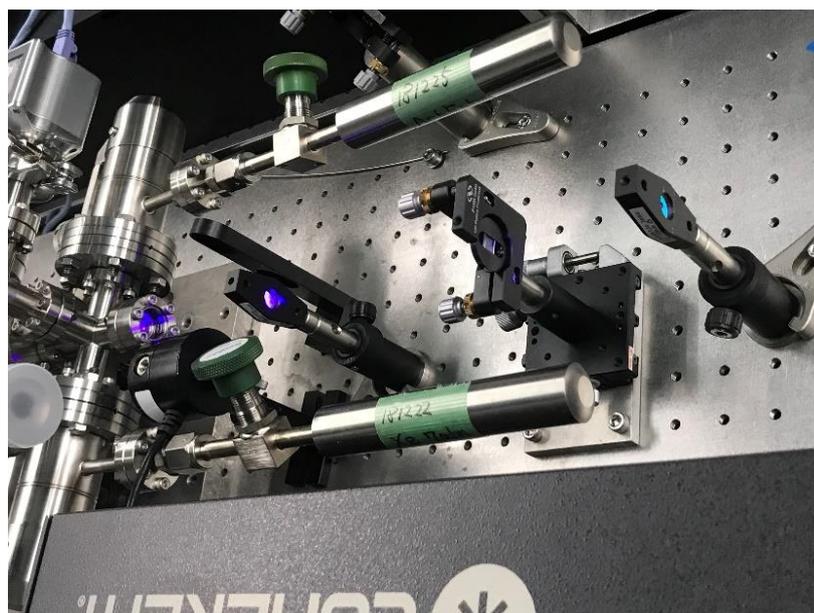


図2. 三次高調波発生システムとレーザー光を集光する光学系.

4. 研究成果

本研究で製作した三次高調波発生システムにレーザーを入射して性能評価を行った際の様子を図2に示す。石英窓の手前にあるのが420 nmのレーザー光をガスセル中心に集光するレンズ

である.

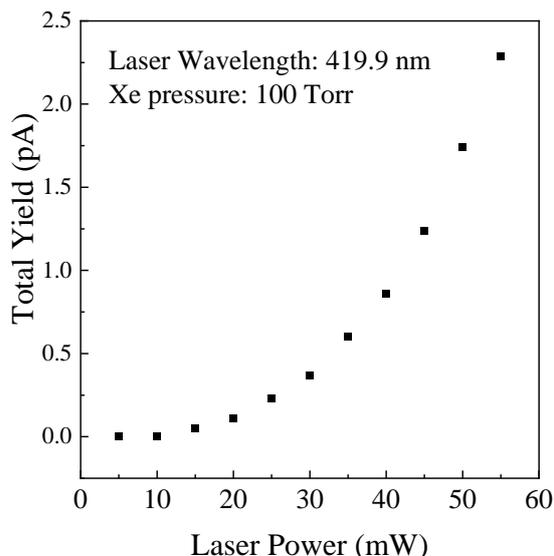


図3. 光電板モニターで測定した三次高調波発生強度のレーザーパワー依存性.

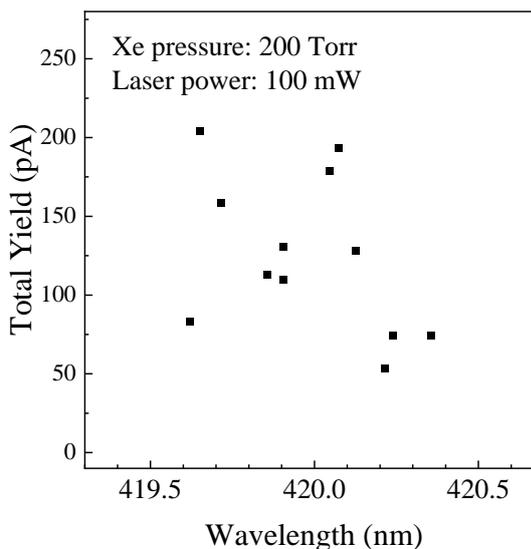


図4. 三次高調波発生強度のレーザー波長依存性.

図3にガスセルで発生した光によって励起された光電子の全電子収量をレーザーパワーに対してプロットした物を示す. レーザーパワーの増大と共に非線形に全電子収量が増加している事が見て取れる. 両対数で表示した時の傾きがほぼ3であることから, 設計通り三次の非線形光学過程により発生した光による電子放出であることが分かる. 三次高調波の強度は非線形媒質として用いたXeガスの圧力にも依存するが, 今回テストした200 Torr程度まではほぼ線形に増加する事が分かった. またレーザーを集光する光学系を改良し, さらにガス圧を200 Torrまで上げる事でこのシステムの目標値であった100 pAの三次高調波出力が得られる事が確かめられた.

次に入力するレーザー光の波長に対する三次高調波の発生効率について測定した結果を図4に示す. 入力レーザーの波長を420 nmを中心に ± 0.4 nm変化させて見たが, わずかな波長変化で三次高調波の発生量が大きく上下してしまい, 系統的な変化は見いだせなかった. 使用したレーザーシステムは増幅後にチャープ圧縮するTi:sapphire再生増幅器であり, 波長変更毎にオートコリレータでパルス幅を最小化する様に最適化は行ったものの, わずかなパルス形状の違いが発生効率に影響を及ぼしたものと考えられる. オートコリレータでパルス幅を最小にする様に調整を行うだけではなく, 最終的には三次高調波の発生強度を見ながらチャープ制御する必要があることが分かった.

またMahonらの理論計算[8]によると, Xeガス一種類では420 nmのレーザー光を用いた場合に三次高調波発生位相整合条件が満たされ, その波長から外れると位相のズレが大きくなり三次高調波の発生効率が低下する事が予想されている. 図4の測定結果から, 420 nmを中心として三次高調波が発生する事は確認できたが, 420 nmを中心として急激に強度が減少する様な振舞いは見られなかった. これについては, 使用したレーザーシステムのパルス幅が200 fs以下であり, エネルギーと時間の不確定性による波長広がり10 nm以上あることが関係していると考えられる. 更に大きく波長を変更する場合には再生増幅器の大きな調整が必要であるので直接的な比較は難しいが, 図4と同じ条件のガスセルに415 nmのレーザー光を100 mW以上入力しても三次高調波は2pA程度しか発生しないことが確かめられた.

製作した三次高調波発生システムにより得られた三次高調波の出力100pAは, 光子数に直すと毎秒 6×10^8 個以上である. 超短パルス光を用いた光電子分光では瞬間的に発生した光電子同士のクーロン反発による分解能悪化いわゆる空間電荷効果が問題となるが, 使用したレーザーシステムの繰り返し100KHzでは光電流3pA以上でレーザーのエネルギー幅(~ 20 meV) < 空間電荷効果であることが実験で判明している. よって実際の時間分解光電子分光実験では3pAの光電流を得られる三次高調波の強度で十分であり, 発生直後の光電流が100pAあれば仮に後段の光学系のスループットが10%以下であっても十分な光強度が得られる. 以上のように, 光源としての完成を見たので, 今後のビームラインの停止期間中に光電子分析装置への希ガス三次高調波発生用ガスセルの組み込みを行い, 時間分解光電子分光の実験を行って論文化を急ぐ予定である.

- [2] K. Ishizaka, T. Kiss, T. Yamamoto, Y. Ishida, T. Saitoh, M. Matsunami, R. Eguchi, T. Ohtsuki, A. Kosuge, T. Kanai, M. Nohara, H. Takagi, S. Watanabe, and S. Shin, *Phys. Rev. B* **83**, 081104(R) (2011).
- [3] S. Eich, A. Stange, A.V. Carr, J. Urbancic, T. Popmintchev, M. Wiesenmayer, K. Jansen, A. Ruffing, S. Jakobs, T. Rohwer, S. Hellmann, C. Chen, P. Matyba, L. Kipp, K. Rossnagel, M. Bauer, M.M. Murnane, H.C. Kapteyn, S. Mathias, M. Aeschlimann, *J. Elec. Spec. Rel. Phenom.* **195**, 231 (2014).
- [4] A. Pietzsch, A. Föhlisch, M. Beye, M. Deppe, F. Hennies, M. Nagasono, E. Suljoti, W. Wurth, C. Gahl, K. Döbrich, and A. Melnikov, *New J. Phys.* **10**, 033004 (2008).
- [5] A.H. Kung, J.F. Young, S.E. Harris, *Appl. Phys. Lett.* **22**, 301 (1973).
- [6] T. Munakata, T. Masuda, N. Ueno, A. Abdureyim, Y. Sonoda, *Surface Science* **507-510**, 434 (2002).
- [7] H. Bromberger, A. Ermolov, F. Belli, H. Liu, F. Calegari, M. Chávez-Cervantes, M.T. Li, C.T. Lin, A. Abdolvand, P.St.J. Russell, A. Cavalleri, J.C. Travers, and I. Gierz, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 091101 (2015).
- [8] R. Mahon, T. J. Mcilrath, V. P. Myerscough and D. W. Koopman, *IEEE J. Quantum Electron.* **15**, 444 (1979).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------