

令和 5 年 6 月 7 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K22140

研究課題名(和文) 遠紫外域レーザー高調波の完全制御

研究課題名(英文) Full control of far-infrared laser harmonics

研究代表者

石田 行章 (Ishida, Yukiaki)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・特任講師

研究者番号：30442924

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：(1) 6 eVレーザー高調波光源を用いて仕事関数を未踏の1 meVを切る精度で捉える新原理を実証した。(2) 時間分解光電子分光法を応用してフェムト秒域パルスに対する仕事関数の応答を測定した。仕事関数と表面分極を結びつけるモデルを導入し、表面分極の非線形感受率を見積もる新しい方法を提案した。(3) 表面域の非線形光学応答を観る強力なツールである第2高調波測定装置を自作し、MoTe₂表面におけるバルクハウゼン様の転移を観測した。(4) 11 eV円偏光レーザー高調波を用いて光電子の立体角分布の円二色性を調べ、円二色性パターンによる分類と波動関数の表面局在度を見積もる方法を系統的に議論した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体表面で反射や屈折もしながら光電子も放出することができる遠紫外域の光は、固体表面層数の表面媒質と長波長近似を超えた複雑な相互作用をする可能性が1930年代から指摘されているが、この問題は全く手つかずと言っても過言ではなかった。本研究では固体表面の仕事関数を世界最高精度で測定したり表面分極の非線形感受率を求めたりする新手法を提示した。本成果により、表面分極と遠紫外域光の複雑な相互作用を解明するための足掛かりがえられた。

研究成果の概要(英文)：(1) By utilizing a 6 eV laser harmonic light source, we demonstrated a new method to accurately measure the work function with unprecedented precision below one meV. (2) We measured the response of the work function to femtosecond pulses using time-resolved photoelectron spectroscopy. We introduced a model connecting the work function and surface polarization and proposed a novel method to estimate the nonlinear susceptibility of surface polarization. (3) We constructed a second harmonic generation measurement device, a powerful tool for observing the nonlinear optical response in surface regions. We observed the step-wise 1st-order transition in the MoTe₂ surface region. (4) Using an 11 eV circularly polarized laser harmonic, we investigated the circular dichroism of the angular distribution of photoelectrons. We systematically discussed classifying circular dichroism patterns based on point groups and estimated the surface localization of wave functions.

研究分野：固体および固体表面の電子物性

キーワード：角度分解光電子分光 仕事関数 表面分極

1. 研究開始当初の背景

光には「固体表面で反射や屈折もしながら光電子も放出できる」という波長域が存在する。これは仕事関数以上かつ価電子プラズモンエネルギー以下の光子エネルギー域の光に相当し、ほぼ遠紫外 ($6 < h\nu < 11 \text{ eV}$) がこれをカバーする。遠紫外域の光は固体表面数 Å の表面分極層と長波長近似を超えた複雑な相互作用をする可能性が 1930 年代からなされている。ところが、この相互作用は本質的に多体問題であり、さらに遠紫外域の光を制御して発生させるのが技術的に困難であることから、遠紫外域光の固体最表層における振る舞いが俎上にのことは殆どなかった。光電効果の第一原理計算を定式化した Pendry もこの問題をきちんと認識しているが、「立ち入らない方が賢明 ("wise to stay away")」と断った上で、第一原理計算の守備範囲となる光子エネルギー域を価電子プラズモンエネルギーより上に限定している (Pendry, 1974)。

レーザーは輝度、単色性、偏向特性、超短パルス特性において優れた性質を発揮する光である。レーザー技術の不断の進化に伴って、遠紫外域のレーザー高調波を安定して発生させることも可能となった。これにより、遠紫外レーザー高調波を光源とした光電子分光法 (PES) が盛んになり、PES に技術革命が起きた：レーザー高調波 PES によりエネルギー分解能は $70 \mu\text{eV}$ に達し、高エネルギー分解かつ高収率のスピン分解 ARPES が完成し、フェムト秒域時間分解光電子分光が広く展開されるようになった。

レーザーによって駆動されてきた光電子分光法における技術革命は主として遠紫外域で起きている。さらに光電子分光法は固体最表層数 Å 域から放出される光電子をとらえている。遠紫外域のレーザー高調波光電子分光の隆興に伴って、遠紫外光の固体表層における複雑な振る舞いに真っ向から立ち向かうという方向性も明確に認識される状況になっている。

2. 研究の目的

本研究では、遠紫外域の光が固体表面に入射する際に、長波長近似を超えて相互作用する舞台となる固体最表層数 Å に存在する表面分極に焦点を当てる。ここでは、電子が真空側に少し染み出して電気二重層を形成しており、仕事関数や表面第 2 高調波発生の舞台でもある。表面分極に付随する物理量および遠紫外光との相互作用を精緻に観測し、光と表面の多体相互作用解明を目指す。

3. 研究の方法

代表者はこれまでフェムト秒域レーザー高調波を用いた時間分解光電子分光法の開発と利用研究に携わってきた。この装置を用いて、表面分極に付随する物理量を精査する。具体的には、仕事関数の高精度観測、仕事関数のフェムト秒パルス応答から表面分極の非線形感受率を見積もる方法の構築、またフェムト秒パルスレーザーを用いた表面第 2 高調波発生検出装置の作製を行い、表面分極およびその光応答を多角的に調べる。

4. 研究成果

4-1: サブ meV 精度での仕事関数の測定 (YI et al., Commun. Phys. 2020)

仕事関数は、固体表面から電子を一つ取り出すための最小のエネルギーであり、試料にエネルギーを加えて出てくる電子のうち最も遅いもののエネルギーを見ることで測定することができる。特に光電子分光法では、光電子スペクトルの低エネルギー側のカットオフの位置を見積もることで、仕事関数を導出できる。ところが、仕事関数の精度はせいぜい有効数字 3 桁程度であった。これは、低速域に現れるカットオフが、高速域の Fermi カットオフに比して原理的にシャープではないことに由来することに着眼した。

最も遅い電子は表面垂直方向にしか出ないことは、Fowler 効果として 1930 年頃から知られていた。従って、低エネルギー側のカットオフをきちんと観るためには、面直方向にのみ出射する光電子をよりわけてみる必要がある (図 1)。角度分解光電子分光法 (ARPES) を低速光電子に応用することで、仕事関数を未踏の精度で観測できることを示唆する。

低速光電子の軌道をきちんと制御して ARPES を行うためには、ARPES が低速電子を十分に分光できる高精度のものであることに加え、理想的には試料表面の一点から光電子が出てくるのが望ましい。開発してきた 6 eV レーザー高調波光源 (YI

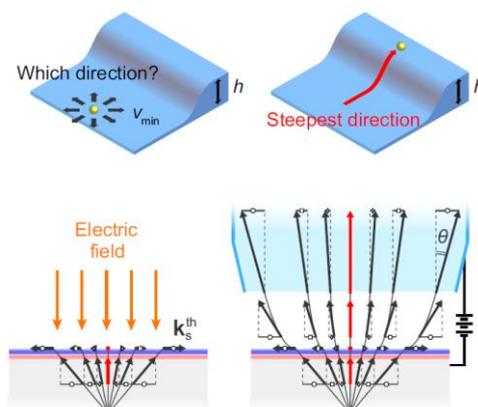


図 1 : 最低速光電子の軌道。仕事関数のポテンシャル障壁をぎりぎり超える電子は面直方向に放たれたものに限られる。

et al., RSI 2016) を改良して低速電子の立体角分布をきちんと捉えることのできる先端的な電子分析器に併設することで、試料表面での光のスポットサイズを直径 0.2mm 以下に抑えつつ低速光電子の ARPES 測定を行った。

Au(111) について測定を行った結果、低速側のスペクトルカットオフを高速側の Fermi 端よりもシャープに観測することに成功した。低速側のカットオフは Fermi-Dirac 分布の影響を受けないので、この結果は理想的であった。カットオフの位置から Au(111) の仕事関数を 1 meV を切る精度で決定した。調べた範囲で、光電子分光法も含めたあらゆる方法で得られる精度を 1-2 桁上回るものであった。ARPES を低速光電子に適用することで、仕事関数を未踏の精度で決定する新手法を実証した。

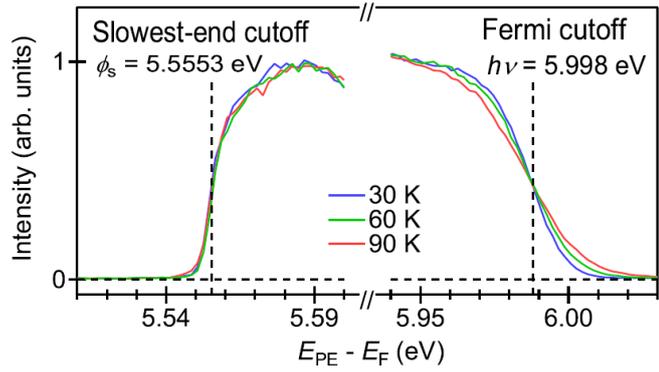


図 2 : Au(111) の最低速端 (左) と Fermi 端 (右)。最低速端の方がフェルミ端より鋭いカットオフを示す。Au(111) の仕事関数を有効数字 5 桁の精度で決定した。

4-2 : 仕事関数のフェムト秒パルスに対する応答 (YI et al., submitted)

金属の表面では、自由電子が真空側に少し染み出して表面側がマイナスに帯電し、その少し内側が+に帯電する。この電気二重層が厚さ数Åの表面分極である。この電気二重層が形成する逆電場が電子を固体内にとどめる仕事関数に効く。従って、仕事関数のフェムト秒パルスに対する応答をみることで、表面分極の光に対する応答に関する知見を得ることができると考えられる。

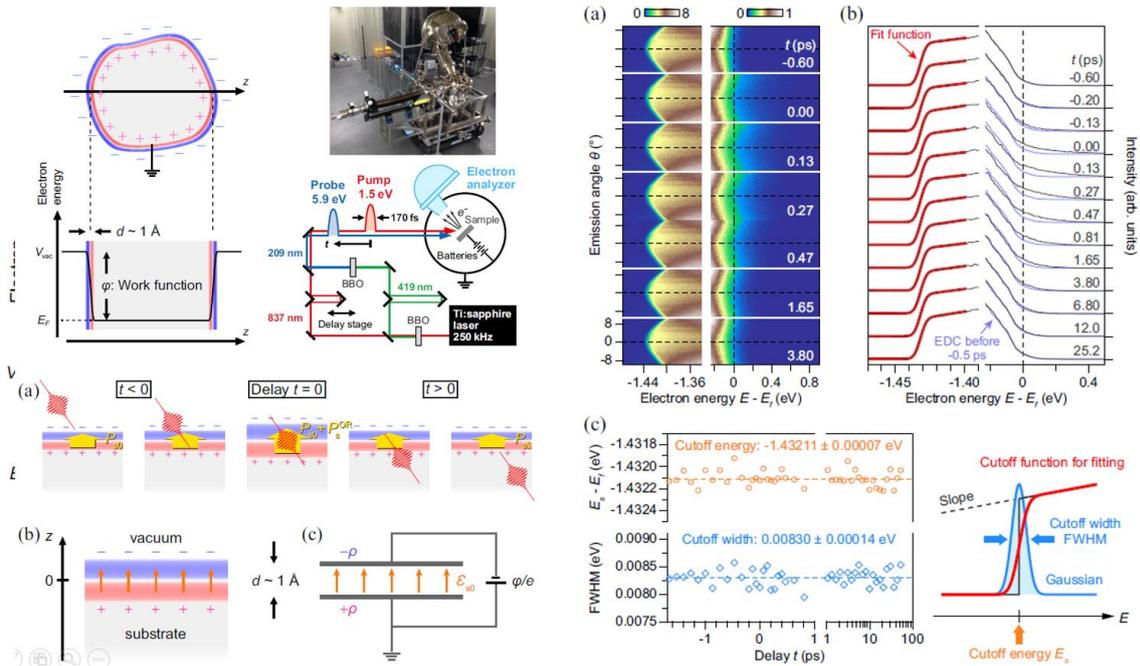


図 3 : 仕事関数のフェムト秒パルスに対する応答。TARPES 装置を用いてグラファイトの仕事関数の超高速応答を調べた。左下に示す平行平板コンデンサーのモデルを用いて、表面分極の非線形感受率を見積もった。

4-1 で示した手法を時間分解光電子分光法に応用することで、グラファイト (Highly-oriented pyrolytic graphite, HOPG) の仕事関数の超高速応答を高精度で検出する実験系を構築した (図 3)。驚くことに、0.40 mJ/cm² のパルスフルエンスでも仕事関数は 70 μeV の精度で動かず、多光子光電子が出る 2.3 mJ/cm² でも動じなかった。

表面分極の電気二重層を平行平板コンデンサーとみなすモデルをたて、表面分極の大きさと仕事関数の間に $\Delta\phi = 2e\chi^{(2)}|E|^2$ の関係を得た。この関係式は左辺の仕事関数の変位という電子的な物理量と右辺に現れる $\chi^{(2)}$ という表面分極の非線形感受率を繋げる。この式とパルスエネルギー ($\propto |E|^2$) の値から、 $\chi^{(2)}$ の上限を 0.8 Å²/V と見積もった。

4-3: 表面第2高調波測定装置による MoTe₂ の表面構造相転移 (In preparation)

表面第2高調波は反転対称の破れた固体結晶表面における2次の非線形光学過程を経て発生する。従って表面第2高調波発生 (Second Harmonic Generation、SHG) を観測することで固体表面の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ を直接見積もることができる。 $\chi^{(2)}$ のテンソル成分を全て求めるためには、表面の法線に関してフェムト秒パルスレーザーの入射面を360°回転させて第2高調波発生 (Second Harmonic Generation、SHG) の入射方位角依存を調べる必要がある。

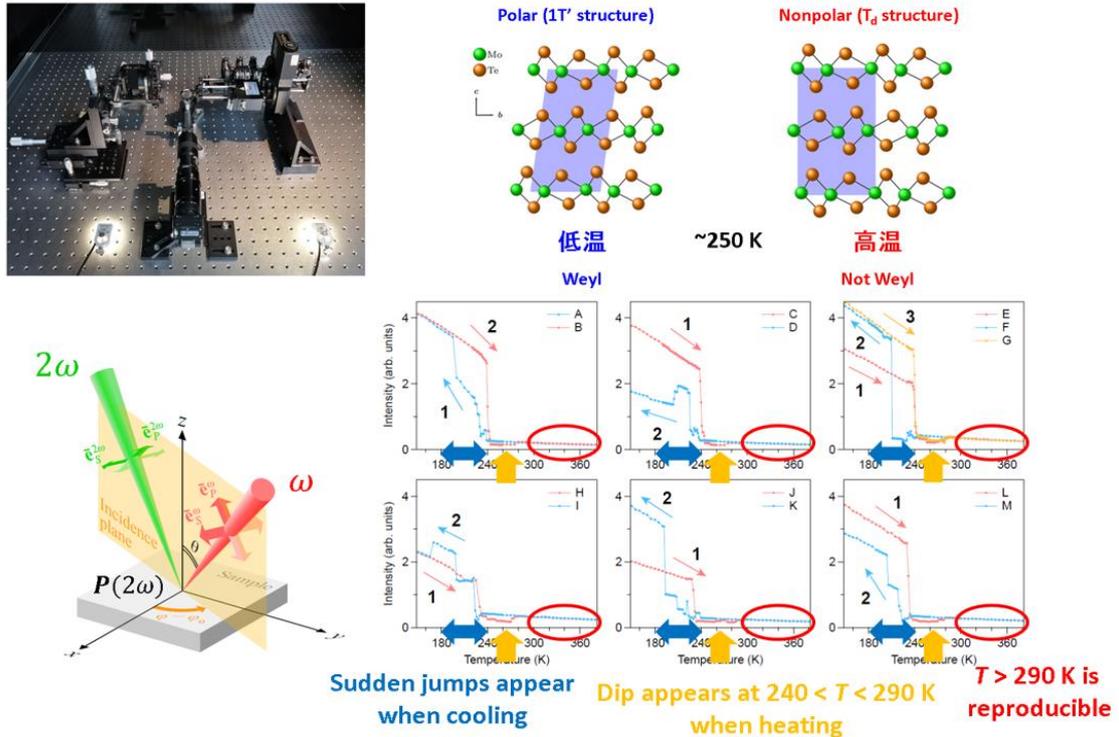


図4: 自作装置を用いた MoTe₂ の表面 SHG の温度依存性。温度降下とともに SHG の強度が段階的かつ stochastic に変化した。

光ファイバーを用いた小型のフェムト秒光源で駆動される入射面回転型の SHG 検出装置を製作し、250 K 近傍で一次の構造相転移を経て低温側で Weyl 半金属になると言われる MoTe₂ 結晶の SHG 測定を行った。250 K 以下で SHG の強度が増大し、SHG パターンは T_d 対称のものに変位したが、この変化は温度降下とともに Stochastic かつ段階的に進み、温度をサイクルさせるたびに段階的な飛び方がかわった (図4)。一方、SHG パターンは温度を一定に保つ限り、400 μ m x 400 μ m の広い範囲にわたって一様であった。この段階的かつ stochastic な SHG パターンの変化は、MoTe₂ の一次相転移に伴う構造変化が MoTe₂ 層ごとに段階的に起こることを示す。これは丁度強磁性体のパルクハウゼン効果と同様であるが、磁区に相当するものが原子層になっているのが MoTe₂ の特徴である。

4-4: 11 eV 円偏光レーザー高調波を用いた光電子の円二色性パターンと電子の表面局在度 (Ishida et al., submitted)

左右の円偏光それぞれを試料に照射して得られる光電子分布の差分が、光電子分布の円二色性である。近年の電子分析技術の向上により、試料と入射光の位置関係を固定したまま光電子の立体角分布を一気に取り込む「スリットレス分析器」が商用化された。これにより、光電子の立体角分布の円二色性をとらえて、そのパターンから電子状態等に関する知見をえる展開が拓けてきた。

HOPG の上に Bi を蒸着すると、高配向の Bi (111)/HOPG が得られ、実効的に C_{∞v} の点群の対象性をもつ試料になる。この試料に 11 eV 円偏光レーザーを照射し、出射する光電子をスリットレス分析器でとらえて円二色性パターンを測定し、そこから電子状態に関する知見を得る試みを行った。

対称性と光電子の遷移行列要素の考察から、もしも電子の波動関数が表面に十分局在していれば、円二色性のパターンは C_{2v} の既約表現 (A₂) の基底になることを導いた。測定結果が示したパターンは C_∞ のものであったことから、Bi (111) 表面状態の電子の表面局在長は少なくとも 5 Å よりも長いことが導かれた。この結果は、局在長が 20 Å を超えるとする第一原理計算の結果と整合した。

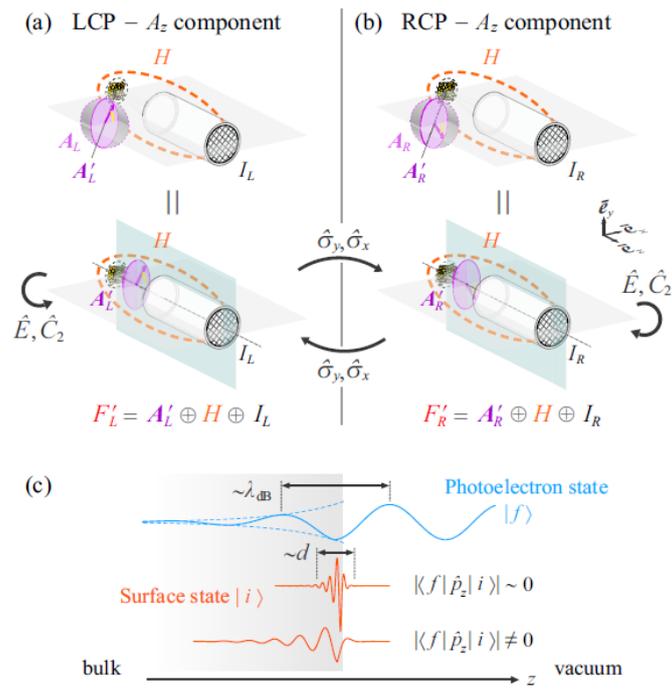


図5：円二色性パターンが C_{2v} の既約表現の基底になる場合。始状態の表面局在長 d が光電子のドブロイ波長 λ_{dB} より十分短い場合に成立する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Saegyeol Jung, Yukiaki Ishida, Minsoo Kim, Masamichi Nakajima, Shigeyuki Ishida, Hiroshi Eisaki, Woojae Choi, Yong Seung Kwon, Jonathan Denlinger, Toshio Otsu, Yohei Kobayashi, Soonsang Huh, Changyoung Kim	4. 巻 249
2. 論文標題 Effect of the sample work function on alkali metal dosing induced electronic structure change	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena	6. 最初と最後の頁 147045
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elspec.2021.147045	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Ishida Y., Jung J. K., Kim M. S., Kwon J., Kim Y. S., Chung D., Song I., Kim C., Otsu T., Kobayashi Y.	4. 巻 3
2. 論文標題 Work function seen with sub-meV precision through laser photoemission	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Communications Physics	6. 最初と最後の頁 158
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s42005-020-00426-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Kim S. H., Jung S., Seok B., Kim Y. S., Park H., Otsu T., Kobayashi Y., Kim C., Ishida Y.	4. 巻 92
2. 論文標題 A compact and stable incidence-plane-rotating second harmonics detector	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Review of Scientific Instruments	6. 最初と最後の頁 043905 ~ 043905
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0047337	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Jung Saegyeol, Ishida Yukiaki, Kim Minsoo, Nakajima Masamichi, Ishida Shigeyuki, Eisaki Hiroshi, Choi Woojae, Kwon Yong Seung, Denlinger Jonathan, Otsu Toshio, Kobayashi Yohei, Huh Soonsang, Kim Changyoung	4. 巻 249
2. 論文標題 Effect of the sample work function on alkali metal dosing induced electronic structure change	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena	6. 最初と最後の頁 147045 ~ 147045
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elspec.2021.147045	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 T. Yoshikawa, K. Sumida, Y. Ishida, J. Chen, M. Nurmatat, K. Akiba, A. Miyake, M. Tokunaga, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, S. Shin, A. Kimura	4. 巻 100
2. 論文標題 Bidirectional surface photovoltage on a topological insulator	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 165311
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.100.165311	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yukiaki Ishida	4. 巻 14
2. 論文標題 A new category of "Aha!" driven by touch: A grip sensation into the directional seam on a baseball	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 i-Perception	6. 最初と最後の頁 1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1177/20416695231175598	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計4件(うち招待講演 4件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Y. Ishida
2. 発表標題 Laser ARPES for the Precise Detection of Slowest Photoelectrons and Work functions
3. 学会等名 The 17th Japan-Korea symposium on molecular science (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Ishida
2. 発表標題 Time-resolved ARPES study of Dirac and topological materials
3. 学会等名 The 11th International Symposium on Natural Sciences (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Ishida
2. 発表標題 Time-resolved ARPES study of Dirac and topological materials
3. 学会等名 2019 KPS Fall Meeting (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Ishida
2. 発表標題 Photoelectron work function seen with 1-meV precision
3. 学会等名 2019 KPS Fall Meeting (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Measuring work function precisely by using laser https://go.nature.com/30cyYr

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
---------	---------