

「先端光源を駆使した光科学・光技術の融合展開」

平成20年度採択研究代表者

辛 埴

東京大学・物性研究所・教授

高繰り返しコヒーレント軟 X 線光源の開発と光電子科学への新しい応用

§1. 研究実施体制

(1)「辛」グループ

① 研究分担グループ長:辛 埴 (東京大学物性研究所、教授)

② 研究項目

- 究極のエネルギー分解能を持つ光電子分光によるフェルミ面付近の電子状態の研究
- 究極の精度を持つ時間分解光電子による緩和現象、化学反応の研究
- レーザー光電子顕微分光によるナノ構造の研究

(2)「小林」グループ

① 研究分担グループ長:小林 洋平 (東京大学物性研究所、准教授)

② 研究項目

- 高エネルギー分解光電子分光用レーザーの開発
- 高時間分解光電子分光用レーザーの開発

(3)「渡部」グループ

① 研究分担グループ長:渡部 俊太郎 (東京理科大学、総合研究機構、教授)

② 研究項目

- 高性能KBBF非線型デバイスの研究開発とVUV光源への応用

§2. 研究実施内容

(文中の引用番号等は(3-1)に対応する)

本CRESTプロジェクトの目的は、新しい高繰り返しコヒーレント軟 X 線光源の開発することと、それを用いて光電子科学への新しい応用を行うことである。H24 年度は、KBBF 結晶の高度化を図り、高強度を得るために渡部グループが新たに加わった。引き続き、光源系、光電子測定系とも独自の基礎技術の開発を行った。H24 年度はそれぞれ、業績を出しながら、渡部・小林研で作成されたレーザーが実際に辛研で使用され始めた。

辛グループは、以下の研究を行った。

(1) 高エネルギー分解光電子分光の開発と超伝導研究、有機伝導体の研究

ヘリウム4クライオスタットを用いて真空中における試料冷却技術を更に開発し、最低温度 1.0K を達成した。Tc が 1.7K の超伝導体であるレニウムの超伝導ギャップを観測し、実際に、所定の極低温と高分解能が得られていることが明らかにした。これにより、本 CREST で、当初目標としていた以上の性能を達成することができた。

次に、同装置を用いて、鉄系の新規超伝導体の超伝導ギャップを明瞭に観測し、そのメカニズムを解明する研究を行った。3.5K の低温の Tc を持つ KFe_2As_2 において、大きな超伝導ギャップ異方性とノードを初めて発見し、超伝導対称性が s_{\pm} であることを明らかにし、雑誌サイエンスで発表し(文献 7)、記者会見を行った。この他にも有機伝導体である $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Br}(p\text{BIB})$ において、高分解能光電子分光によりバンド分散、フェルミ面を発見し、Nature Communication に発表し、新聞発表を行った。(文献 6)

(2) 時間分解光電子分光による光誘起相転移の研究

これまで、オシレーターとしてファイバーレーザーを用いていた 60eVレーザーを波長可変にするために、チタンサファイアレーザーを有する事により、波長可変化した。また、光学系を調整することによって、大強度、安定化した。その結果、時間分解光電子分光を行い、 VO_2 の光誘起相転移を行い、電子電子相関と、電子格子相互作用の競合により、光誘起金属絶縁体相転移を起こしていることを明らかにした。一方、トポロジカルインスレーターの Bi_2Se_3 について光誘起現象を観測した。その結果、グラファイトと同じように長い緩和時間を持ちバンド全体が変化していることが判明した。

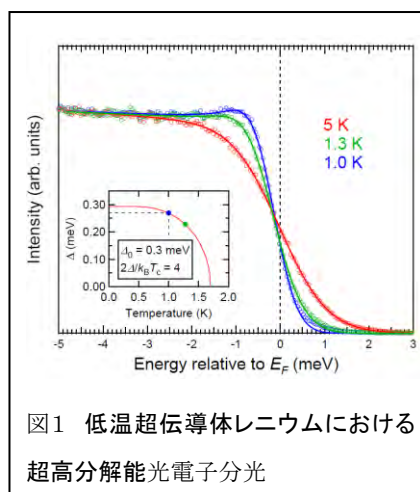


図1 低温超伝導体レニウムにおける超高分解能光電子分光

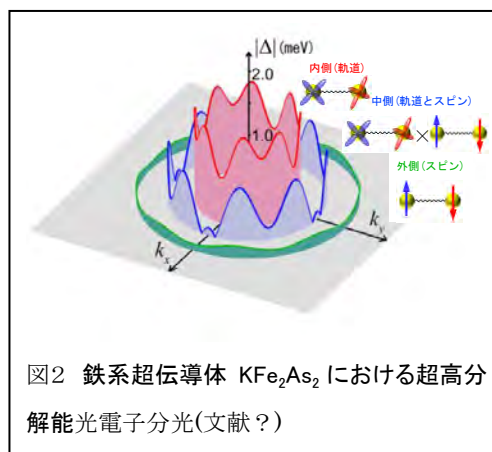
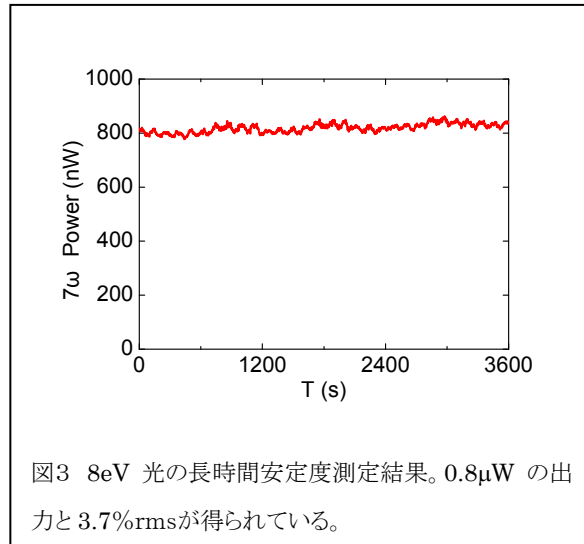


図2 鉄系超伝導体 KFe_2As_2 における超高分解能光電子分光(文献?)

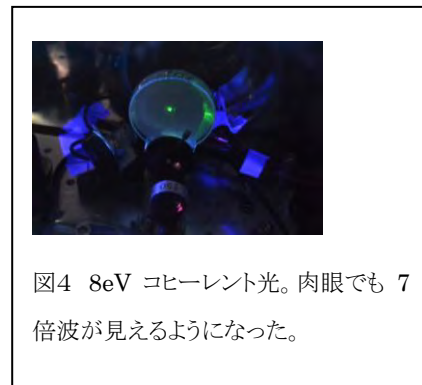
小林グループは、以下の研究を行った。

(1) 高エネルギー分解光電子分光用コヒーレント真空紫外光源

H23年度は8 eV の光を80 nW 程度の出力を実現していた。また、安定性は20分で5%程度の揺らぎであった。H24年度はまず、さらなる高出力化と高安定化を図った。レーザー各箇所の改善が少しずつ進み、また渡部グループからの新たな KBBF による透過効率改善に伴い、平均パワーで0.8 μ W を達成した。KBBF の改善点としては CaF₂ でサンドイッチした構造の KBBF を7倍波発生の部分に用いることができるようになった点大きい。また、長時間安定度としては1時間で RMS3.7% の安定度が得られている。



これらの特性は光電子分光を行うにあたり十分であることから、レーザーの開発はここまでとし、辛 G の超高分解能光電子分光装置がある別の建物への移設をスタートした。実際にレーザーの移転を始めるにあたり今後本装置を使う若手研究者に技術移転することとした。半年ほど掛けてレーザーを初めから作り直し、8eV ができるようになり、それを光電子分光装置につなげる部分を現在行っているところである。今回のレーザーと光電子分光装置は5m程度離れているため 8eV 光を飛ばすビームラインの施設およびアライメント方法に様々な問題点が浮かび上がったため H25 はすぐにそれらを改善し、実際に分光応用を行っていく予定である。



(2) 高時間分解光電子分光用コヒーレント真空紫外光源

H23年度までにエンハンスメント共振器からの高次高調波発生を実現している。H24年度はこの高次高調波を用いた精密分光実験を行った。Yb ファイバーレーザーの7次高調波は波長が147nm であり、これは Xe の基底状態から第一励起状態への遷移波長と一致する。Xe の本遷移はプラズマディスプレイなどに用いられる産業用にも重要な VUV 光源であるが、真空紫外であるためこの波長を精密に測定することは困難であった。NIST のデータベースには50年以上前に測定された波長が載っている。今回我々は、7次高調波を用いてこの遷移周波数を精密に測定することを行った。Yb ファイバーレーザーは繰り返しが80MHz と大きく、各縦モードの周波数が

RF 周波数標準に結びついている、いわゆる光周波数コムになっている。7次高調波も光周波数が7倍になっているため、やはり VUV 光周波数コムとなっていることが期待される。このコムの縦モード1本のみを用いて Xe 原子の吸収分光を行うと、周波数の分かっているcwレーザーを用いた分光と本質的に変わらない。超精密分光をするためには Xe のドップラーフリー分光を行う必要があるが、そのために Xe の低温ビームを作り、VUV コムを垂直入射することによりこれを達成した。エンハンスメント共振器を用いた高次高調波は平均パワーこそかなり強く出るが、その中に多数含まれる縦モードのうち、一本のみを用いる分光となるとパワーはフェムトワットのレベルであり、フォトンカウンティングの手法を用いて発光分光を行った。光周波数コムの縦モードが遷移にちょうど一致する時に吸収が起き、それに伴う発光強度も増える。縦モードの位置をスキャンしながら発光強度をプロットすることにより縦モード一本のみが寄与する分光を実現することができた。本測定を複数回繰り返すことにより縦モードの絶対周波数を特定することができる。今回は 12 回測定することにより、絶対周波数で 120MHz 程度の不確定さで Xe:5p6-5p56s の遷移周波数を決定することができた。これは以前までの測定に比べ、1桁以上良い精度である(文献13)。

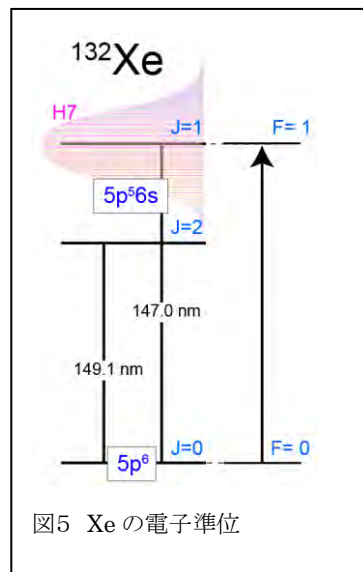


図5 Xe の電子準位

縦モードの位置をスキャンしながら発光強度をプロットすることにより縦モード一本のみが寄与する分光を実現することができた。本測定を複数回繰り返すことにより縦モードの絶対周波数を特定することができる。今回は 12 回測定することにより、絶対周波数で 120MHz 程度の不確定さで Xe:5p6-5p56s の遷移周波数を決定することができた。これは以前までの測定に比べ、1桁以上良い精度である(文献13)。

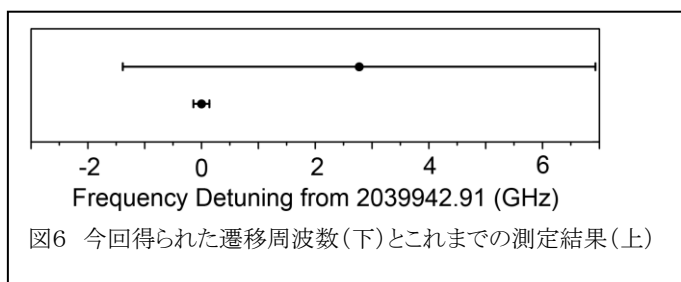


図6 今回得られた遷移周波数(下)とこれまでの測定結果(上)

これは以前までの測定に比べ、1桁以上良い精度である(文献13)。

また、Yb 光周波数コムを用いて Rb の 2 光子吸収分光を行った。cwレーザーを対抗入射されるドップラーフリー2 光子吸収分光は確立された技術であるが、これを光周波数コムに応用すると面白い効果があることを発見した。コムはフェムト秒パルスであるため任意の分散を与えることができる。群速度分散や3次の分散などである。対抗するパルスによる2光子吸収を起こす際にこのパルスに付与されている分散を変化させていくと不要なバックグラウンドのみを低減させ、必要な信号を効率よく取り出すことができることを見出した(文献 14)。

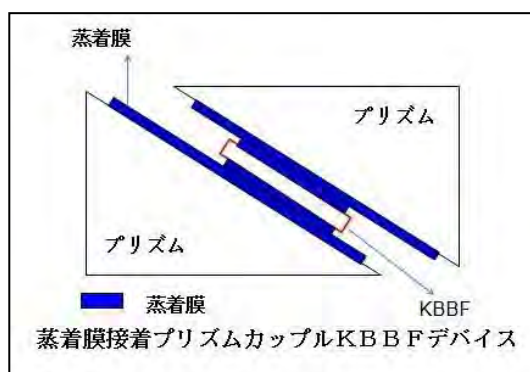
辛グループと小林グループとの連携の進展状況について

H24 年度は辛研へのレーザー技術移転に相当の時間をかけた。最先端レーザーは開発すればすぐに使えるわけではないが、本年度のレーザー移設に伴うレーニングにより 8eV の技術移転がほぼできたと考えられる。レーザーから分光器までのビームライン技術の確立が急がれている状況である。特に検出器を含むアライメント方法を様々試している段階である。

渡部グループは、以下の研究を行った。

高性能KBBFデバイスの研究開発を行い、VUV光源の高出力化を計った。現在進行中のプロジェクトでは準 CW ファイバーレーザーを用いた 8 eV 光源の開発が行われているが、この領域では KBBF そのものの吸収のみならず、KBBF と CaF₂ プリズムの界面の接着性や CaF₂ 自体の品質も重要である。KBBF に関しては、中国科学院の Chen 教授と10年以上共同研究を行っており、最高品質の KBBF の提供を受けた。また CaF₂ 結晶は深紫外リソグラフィーに使われる最高品質のものを用いた。一番重要な KBBF の研磨と CaF₂ プリズムの接合は、日本企業と中国科学院の両者で試作を行った。図にプリズムカップルKBBF素子(PCD)を示す。

プリズムとKBBFの界面の接着は光学接着のみならず、蒸着膜を介した新しい接合法を試した。まず光学接着ではKBBF研磨面の面精度と面粗さを改善した。面精度は 0.3λ ($\lambda=633\text{nm}$), 面粗さは 2nm RMS に改善され、高出力化に大きく貢献した。またプリズム材料が合成石英の場合は SiO₂ 蒸着膜を介し加熱することにより界面の高耐力を達成した。CaF₂ の場合現在中国で試作中



である。これら試作された素子は小林研で開発された 8eV 光源の高出力化(1 μ W)に使われた。また 8eV 光源の更なる高出力化のために、7eV 光源の高出力化が必要であり(現在一部損傷)、このプロジェクトで開発した最高のデバイスを提供する。

また気体を用いた高出力高調波光源を発生するため、深紫外超短パルス励起光源を開発した。ここでは2段階広帯域波長変換法を考案した。現在出力は 30 μ W であるが、これを 100 μ W 以上にすることにより、60 eV 以上で高出力高調波を目指している。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

- 論文詳細情報

国内

1. 横谷尚睦、辛埴, “重い電子の直接観測”, 固体物理 Vol.47 No.11,29-37,2012

国際

1. H.Arai, Y.Horikawa, K.Sadakane, T.Tokushima, Y.Harada, Y.Senba, H.Ohashi, Y.Takata, S.Shin” Hydrogen bonding of water in 3-methylpyridine studied by O 1s x-ray emission and absorption spectroscopy” Phys.Chem.Chem.Phys., 14 1576-1580,2012,(DOI:10.1039/c2cp23276f)

2. M. Sakano, M. S. Bahramy, A. Katayama, T. Shimojima, H. Murakawa, Y. Kaneko, W. Malaeb, S. Shin, K. Ono, H. Kumigashira, R. Arita, N. Nagaosa, H. Y. Hwang, Y. Tokura, K. Ishizaka, “Strongly Spin-Orbit Coupled Two-Dimensional Electron Gas Emerging near the Surface of Polar Semiconductors ”
PRL 110, 107204, 2013, (DOI:10.1103/PhysRevLett.110.107204)
3. M. Matsunami, A. Chainani, M. Taguchi, R. Eguchi, I. Y. Takata, M. Oura, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa, M. Kosaka and S. Shin, “Photoemission Evidence for Valence Fluctuations and Kondo Resonance in YbAl₂” The Physical Society of Japan 81, 073702, 2012, (DOI:10.1143/JPSJ.81.073702)
4. T. Kiss, A. Chainani, H. M. Yamamoto, T. Miyazaki, T. Akimoto, T. Shimojima, K. Ishizaka, S. Watanabe, C.-T. Chen, A. Fukaya, R. Kato and S. Shin, “Quasiparticles and Fermi liquid behavior in an organic metal” Nature Communications 3, 1089, 2012, (DOI:10.1038/ncomms2079)
5. K. Okazaki, Y. Ota, Y. Kotani, W. Malaeb, Y. Ishida, T. Shimojima, T. Kiss, S. Watanabe, C.-T. Chen, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Saito, H. Fukazawa, Y. Kohori, K. Hashimoto, T. Shibauchi, Y. Matsuda, H. Ikeda, H. Miyahara, R. Arita, A. Chainani, S. Shin, “Octet-line node structure of superconducting order parameter in KFe₂As₂” Science 337, 1314, 2012, (DOI:10.1126/science.1222793)
6. W. Malaeb, T. Shimojima, Y. Ishida, K. Okazaki, Y. Ota, K. Ohgushi, K. Kihou, T. Saito, C. H. Lee, S. Ishida, M. Nakajima, S. Uchida, H. Fukazawa, Y. Kohori, A. Iyo, H. Eisaki, C.-T. Chen, S. Watanabe, H. Ikeda, S. Shin, “Abrupt change in the energy gap of superconducting Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ single crystals with hole doping”, Phys Rev. B. 86, 165117, 2012, (DOI:10.1103/PhysRevB.86.165117)
7. N. Ishii, S. Adachi, Y. Nomura, A. Kosuge, Y. Kobayashi, T. Kanai, J. Itatani and S. Watanabe, “Generation of soft x-ray and water window harmonics using a few-cycle, phase-locked, optical parametric chirped-pulse amplifier”, OPTICS LETTERS, vol. 37, No. 1, pp.97-99, 2012 (DOI:10.1364/OL.37.000097)
8. N. Ishii, K. Kaneshima, K. Kitano, T. Kanai, S. Watanabe and J. Itatani, “Sub-two-cycle, carrier-envelope phase-stable, intense optical pulses at 1.6 μm from a BiB₃O₆ optical parametric chirped-pulse amplifier”, OPTICS LETTERS, vol. 37, No. 20, pp.4182-4184, 2012 (DOI:10.1364/OL.37.004182)
9. C. Zhou, T. Kanai, X. Wang, Y. Zhu, C. Chen and S. Watanabe, “Generation of ultrashort 25-μJ pulses at 200 nm by dual broadband frequency doubling with a thin KBe₂BO₃F₂ crystal”, OPTICS EXPRESS, vol. 20, No. 13, pp.13684-13684,

2012 (DOI:10.1364/OE.20.013684)

10. Y. Zhang, R.Hoshi, D.Yamaguchi, Y.Okada-Shudo, M.Watanabe, M.Hyodo, Y.Zhu, X.Wang, G.Wang, C.Chen, T.Kanai and S.Watanabe, "Generation of quasi-cw deep ultraviolet light below 200 nm by an external cavity with a Brewster-input KBBF prism coupling device", *Optics Communications* 2013 (in press)
11. Akira Ozawa and Yohei Kobayashi, "vuv frequency-comb spectroscopy of atomic xenon," *Phys. Rev. A* 87, 022507 (2013). (DOI: 10.1103/PhysRevA.87.022507)
12. Akira Ozawa and Yohei Kobayashi, " Chirped-pulse direct frequency-comb spectroscopy of two-photon transitions," *Phys. Rev. A* 86, 022514 (2012).(DOI: 10.1103/PhysRevA.86.022514)
13. Kuse, Naoya; Ozawa, Akira, Nomura, Yutaka, Ito, Isao, Kobayashi, Yohei , "Injection locking of Yb-fiber based optical frequency comb," *Opt. Exp.* 20, pp10509-10518 (2012).(DOI: 10.1364/OE.20.010509)
14. Naoya Kuse, Akira Ozawa Yohei Kobayashi, "Comb-Resolved Dual-Comb Spectroscopy Stabilized by Free-Running Continuous-Wave Lasers," *Appl. Phys. Exp* 5, 112402 (2012). (DOI: 10.1143/APEX.5.112402)