

令和 3 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01147

研究課題名(和文) 大面積メンブレン誘電体人工ナノ構造を用いた真空紫外円偏光波長変換技術の開拓

研究課題名(英文) Development of Vacuum Ultraviolet Coherent Light Source Technology Using Dielectric Nanomembrane Artificial Nanostructures

研究代表者

小西 邦昭 (Konishi, Kuniaki)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・准教授

研究者番号：60543072

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究においては、厚さがたった50nm程度しかない薄い透明な自立薄膜に対して、可視光のパルスレーザーを入射すると、真空紫外光と呼ばれる、これまで発生が難しかった波長200nm以下の光に高い効率で変換されることを初めて見出した。さらに、その自立薄膜に、約200nmの大きさのナノスケールの穴を周期的に作製すると、光の電場が進行方向に対して回転する円偏光状態への真空紫外波長変換が可能となることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、人工ナノ構造を用いて、真空紫外領域のコヒーレント円偏光を直接発生することに成功した初めての成果であり、真空紫外光の発生方法として新たな選択肢を加えるものである。さらに、誘電体の高いレーザー破壊閾値特性を生かして、ARPESのような実際の真空紫外分光等への応用の可能性が検討可能な強度での真空紫外光発生が実現できた点も重要であり、今後は、この手法による発生強度をさらに増大させることによって、コヒーレント真空紫外光源としての応用が進むことが期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have found for the first time that a pulsed laser beam of visible light can be efficiently converted into vacuum ultraviolet (VUV) light with a wavelength of 200 nm or less, which has been difficult to generate so far, when a pulsed laser beam of visible light is injected into a free-standing thin film with a thickness of only about 50 nm. Furthermore, by periodically fabricating nanoscale holes with a diameter of approximately 200 nm in the freestanding thin film, it was found that VUV wavelength conversion to a circularly polarized light in which the electric field of light rotates with respect to the direction of motion is possible.

研究分野：光物性、量子エレクトロニクス

キーワード：メタマテリアル フォトニック結晶 非線形光学 真空紫外光

## 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(ARPES)は、物質表面から光電子放出された電子を検出することで、物質中のバンド構造等の電子状態を直接観測可能な強力な手法である。これまではランプや放射光等のインコヒーレント光源が用いられていたが、近年超短パルスレーザー技術との融合によってレーザーARPES が生まれた。これは、電子の光励起状態及びそのダイナミクスを高いエネルギー分解能で直接観測することを可能にし、高温超伝導体、トポロジカル絶縁体、二次元物質等の新材料の物性探索に重要な役割を果たしている。特にこれらの物質では、電子スピンの新規物性の発現に重要な役割を担うため、スピンも含めた電子状態の直接観測を可能とする、円偏光を励起光として用いるスピン選択レーザーARPES が今後重要となる。

レーザーARPES ではその光源として、ブリルアンゾーン(BZ)内のより広い領域のバンド構造を観察するために、フォトンエネルギーの高い、波長 190nm 以下の真空紫外光を用いることが望ましい。例えば、高温超伝導体の BZ 全体を観測するためには、約 8eV(波長 155nm)の光が必要である。ここで、パルスレーザーの基本波の波長は通常 800nm あるいは 1mm 近傍であるため、真空紫外領域への波長変換を行うことが必須となる。しかしながら、多くの固体結晶は真空紫外では不透明であり、真空紫外光への波長変換を行える非線形光学結晶は、入手が困難である。そのため、真空紫外光発生には Xe や Ne 等の希ガスをを用いた波長変換を用いることが多いが、ガスは固体に比べて取り扱いが難しく、等方的であるために円偏光発生が難しいという問題がある。また、真空紫外領域は光学素子が少ないため、波長板等を用いた偏光制御も難しい。このため、簡便な円偏光真空紫外光の発生方法が求められている。

### 2. 研究の目的

本研究では、固体人工ナノ構造を用いて、紫外から可視領域の円偏光超短パルスレーザー光を基本波として、円偏光真空紫外コヒーレント光への波長変換を簡便に実現する手法を開発する。スピンを含む電子状態の直接観測手法として重要性を増している円偏光レーザーARPES への応用を想定し、そこで必要とされる強度のフォトン数(1 パルスあたり  $10^5$  フォトン)を満たす円偏光真空紫外コヒーレント光発生を実現し、固体素子をベースとする簡便で実用的な波長変換技術としての確立を目指す。

### 3. 研究の方法

進めた研究内容は下記の通りである。

#### (1) $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ メンブレンの真空紫外コヒーレント光波長変換特性の解明

最初に、人工ナノ構造を作製していない、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  メンブレン自体の真空紫外波長変換特性を調べる。フェムト秒レーザーを基本波として、発生する第三次高調波強度(THG)の、励起光強度に対する依存性を実験的に求める。これによって、THG 強度の上限を決める、メンブレンの破壊が生じるレーザー強度(破壊閾値)を明らかにする。これらによって、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  メンブレン自体での波長変換光の最大強度を明らかにする。

#### (2) $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ メンブレンに対するフォトニック結晶構造の設計と作製プロセス開発

数値計算シミュレーションにより、フォトニック結晶メンブレンの透過スペクトル特性を明らかにし、真空紫外での THG 増大に寄与する構造を明らかにする。同時に、そのような人工ナノ構造を有する大面積  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  メンブレンの作製プロセスを開発する。

#### (3) $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ フォトニック結晶メンブレンを用いた真空紫外円偏光波長変換の実現

作製したフォトニック結晶  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  メンブレン構造に対して(1)と同様の実験を行い、波長変換光の励起強度依存性及び破壊閾値を調べる。発生する真空紫外光の円偏光度を実測することによって、実際に円偏光波長変換が生じていることを実験的に明らかにする。

### 4. 研究成果

#### (1) $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ メンブレンの真空紫外コヒーレント光波長変換特性の解明

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  メンブレンおよび市販の誘電体メンブレン( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )に対して、パルス幅約 100fs、繰り返し周波数 1kHz の超短パルスレーザーを入射し、真空紫外領域における第三次高調波の観測を行った。 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  メンブレンの光学顕微鏡像を図 1(a)に示す。厚さ 48nm の  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  メンブレンと厚さ 0.5mm のサファイア基板に、波長 470nm の同じパルスエネルギーの基本波を入射した場合に観測される真空紫外 THG スペクトルを図 1(b)に示す。 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  メンブレンの場合は、真空紫外領域である 157nm で THG が明瞭に観測されている。また、それと比べて、厚さ 0.5mm のサファイア基板の場合に観測される THG 強度は非常に小さいことがわかる。また、基本波の波長を変化させた場合に観測される、ピーク値で規格化された THG スペクトルの変化を図 1(b)に示す。基本波の波長を変化させることによって、真空紫外の幅広い波長領域への波長変換が可能になることが明らかになった。

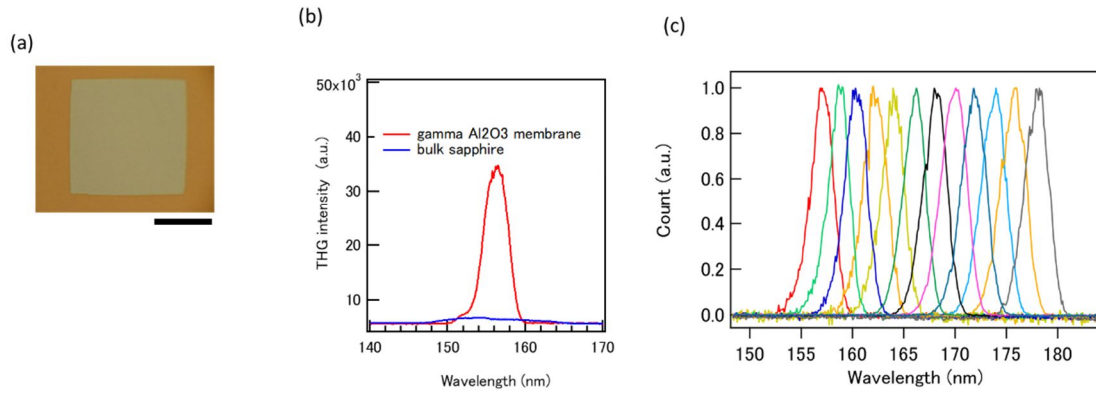


図 1: (a)作製した $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  メンブレンの顕微鏡写真(スケールバーは  $500\mu\text{m}$ ) (b)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  メンブレンとサファイア基板からの真空紫外 THG スペクトル (c)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  メンブレンからの真空紫外 THG スペクトルの励起波長依存性

上記の様々な種類及び膜厚の誘電体メンブレンから発生する、波長  $157\text{nm}$  における真空紫外 THG 光の励起強度依存性を測定した結果を図 2 に示す。図中の点線は励起強度に対する 3 次の依存性を示す。全てのサンプルにおいて、励起強度に対して 3 次の依存性で THG 強度が増大し、ある励起強度に到達すると THG 強度が急激に減少することがわかる。これは、レーザー光によってメンブレンが物理的に破壊されることによるものであり、この強度が破壊閾値に相当する。この結果より、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ナノメンブレンからは、1 パルスあたり最大  $1.1 \times 10^6$  個程度の光子が発生可能であることが明らかになった。

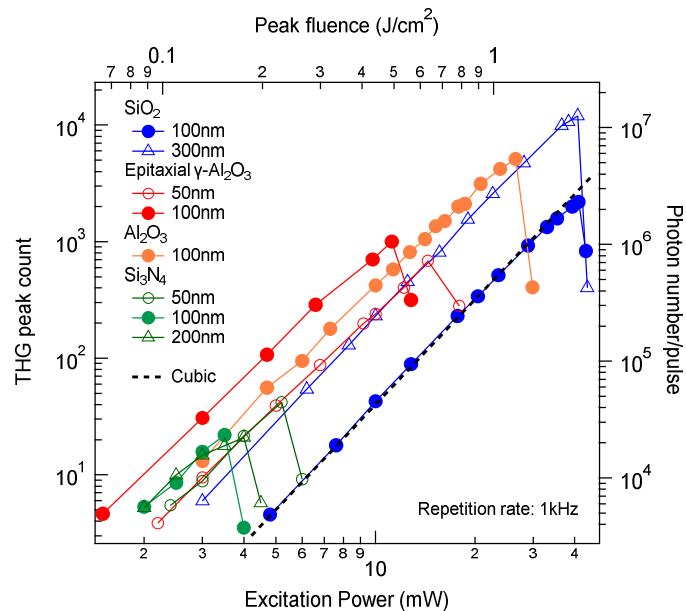


図 2: 誘電体メンブレンの真空紫外 THG 強度の励起光強度依存性

これらの研究成果は、K. Konishi *et al.*, APL Photonics 5, 066103 (2020) に発表した。

## (2) $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ メンブレンに対するフォトニック結晶構造の設計と作製プロセス開発

数値計算シミュレーションにより、フォトニック結晶メンブレンの真空紫外領域における透過率を計算した。 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜の屈折率の値は、東京大学微細構造解析プラットフォームにおける分光エリプソメーターを用いて実際に測定して求めた値を用いた。その結果、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  メンブレンの厚さ  $48\text{nm}$ 、円孔径  $190\text{nm}$ 、周期  $600\text{nm}$  の場合に、波長  $470\text{nm}$  で明瞭なフォトニック共鳴のディップが観測されることがわかった。

また、このような  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  メンブレンを実際に作製する手法のプロセス開発を行った。 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜の成長は豊橋技科大学において行い、微細加工プロセスは東京大学武田先端知スーパークリーンルームにおける微細加工プラットフォームの装置群を用いて行った。作製手法の概要を図 4 に示す。厚さ  $525\mu\text{m}$  の  $\text{Si}(100)$  基板上にエピタキシャル成長した  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜に対して、武田先端知スーパークリーンルームの高速電子線描画装置 (F7000S-VD02、アドバンテスト社製) を用いることによって、 $300 \times 300\mu\text{m}^2$  の大きさのフォトニック結晶約 50 個を、1 回の電子線描画で作製した。その後、位置合わせフォトリソグラフィを用いて、フォトニック結晶が作製された場所の基板裏側に開口マスクを形成し、深掘ドライエッチング (Deep-RIE) を用いて  $\text{Si}$  基板を除去した。ドライエッチングによる  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  へのダメージを回避するため、この段階ではシリコン基板を数  $\mu\text{m}$  残し、最後に TMAH によるウェットエッチングを用いて  $\text{Si}$  基板を除去した。一部はメンブレン形成の段階で破損しているものの、高い収率でフォトニック結晶メンブ

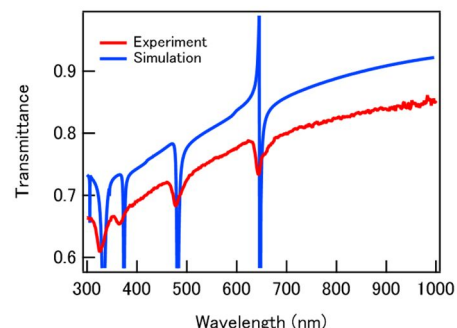


図 3:  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  フォトニック結晶メンブレンの透過スペクトルのシミュレーション結果及び測定結果

レンが作製できていることがわかる。

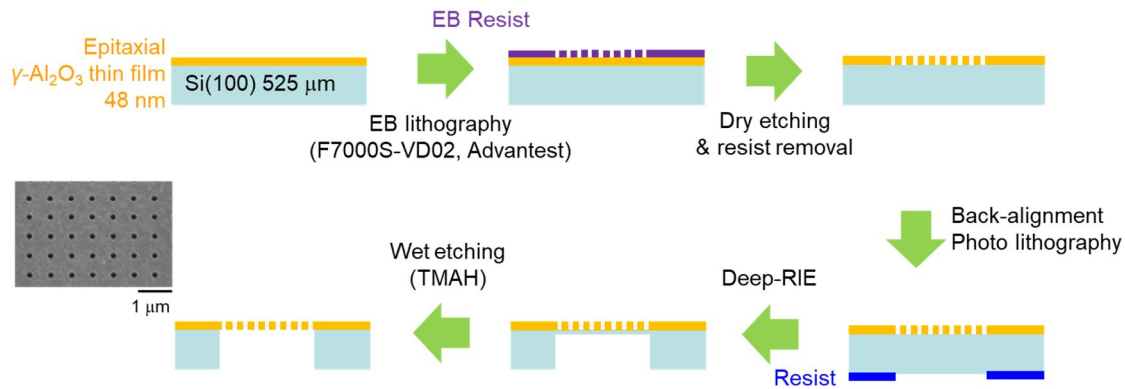


図 4:  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  フォトニック結晶メンブレンの作製プロセスの概要と SEM 画像

また、本研究によって、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜は、特別なポストプロセスを必要とせずにフラットなメンブレンが作製可能であり、それはフォトニック結晶を形成しても同様であることが明らかになった。多くの誘電体薄膜は、メンブレン化するとシワシワになってしまうため、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜はメンブレン化に極めて有用であることが明らかになった。

本手法によって作製したフォトニック結晶メンブレンの透過率スペクトルの測定結果を図 3 に示す。共鳴波長に関して、シミュレーション結果で予想された値と非常に良い一致を示していることがわかる。透過強度の絶対値はシミュレーション結果と異なっているが、これはフォトニック結晶の不完全性などによる散乱ロスなどが生じているためであると考えられる。

### (3) $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ フォトニック結晶メンブレンを用いた真空紫外円偏光波長変換の実現

作製したフォトニック結晶  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  メンブレン構造に対して(1)と同様の実験を行い、真空紫外 THG の偏光状態を調べた。この実験は、フォトニック結晶構造を有しない  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  メンブレン、周期 600nm の  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  フォトニック結晶メンブレン、周期 500nm の  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  フォトニック結晶メンブレンの 3 つをサンプルとして用いた。これら 3 種類のサンプルの透過率スペクトルを図 5 に示す。波長 470nm において、上述のように周期 600nm のサンプルはフォトニック共鳴のディップが観測されるが、周期 500nm のサンプルでは共鳴ディップは観測されないことがわかる。これら 3 つのサンプルからの真空紫外 THG スペクトルの入射偏光依存性の観測結果を図 5(b)(c)(d) に示す。等方的な媒質においては、円偏光入射による THG は禁制となるため、構造の無いメンブレンでは円偏光励起の場合は THG は観測されない(図 5(b))。構造が 4 回回転対称性を有する場合は THG が許容となるため[文献 ]、4 回回転対称性を有する正方格子フォトニック結晶メンブレンからは THG が観測されることが期待されるが、フォトニック結晶共鳴を励起していない

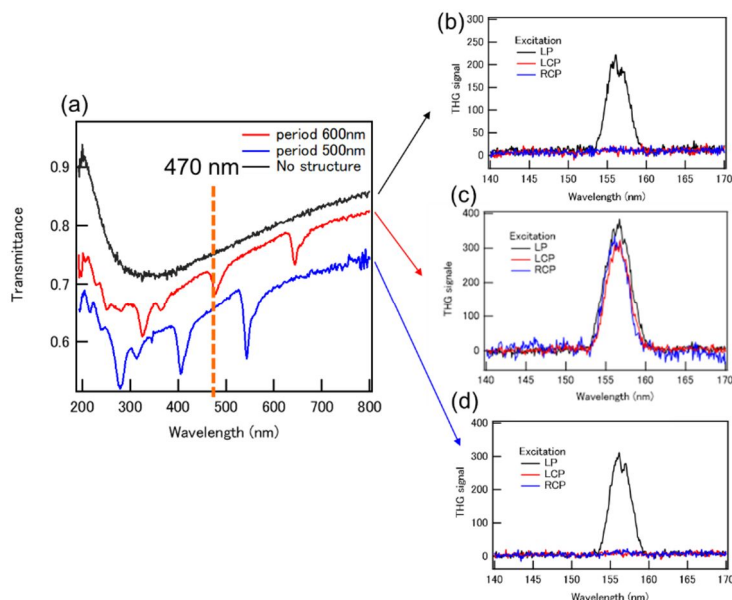


図 5: (a)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  メンブレン及びフォトニック結晶メンブレンの透過スペクトル。周期 500nm の結果は 0.1 下にシフトさせている (b)(c)(d)各サンプルからの真空紫外 THG スペクトルの偏光依存性 (b)構造の無いメンブレン (c)周期 600nm のフォトニック結晶メンブレン (d)周期 500nm のフォトニック結晶メンブレン LP:直線偏光励起、LCP:左回り円偏光、RCP:右回り円偏光

周期 500nm のサンプルの場合は、円偏光励起の場合はやはり THG は観測されない(図 5(d))。一方、フォトニック結晶共鳴を励起した周期 600nm のサンプルの場合は、円偏光励起の場合に真空紫外 THG が観測されることが明らかになった(図 5(c))。

さらに、周期 600nm のフォトニック結晶メンブレンを円偏光励起した場合に発生する真空紫外 THG の円偏光成分を観測した結果を図 6 に示す。右回り円偏光励起の場合は左回り円偏光の THG 成分が支配的であり、一方、右回り円偏光励起の場合は左回り円偏光の円偏光の THG 成分が支配的であることがわかる。これは、構造の 4 回回転対称性の効果によって、たしかに真空紫外円偏光 THG が発生していることを示す結果である。なお、どちらの場合も励起偏光と同じ円偏光

成分も観測されるが、これは作製したフォトニック結晶にわずかに生じる面内方向の異方性の影響によるものであることが、数値計算シミュレーションの結果明らかになった。

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  フォトニック結晶メンブレンと、構造の無いメンブレンの真空紫外 THG 強度の励起強度依存性を比較した結果を、図 7 に示す。構造の無いメンブレンの真空紫外 THG の最大強度(青矢印)と比べて、フォトニック結晶メンブレンの真空紫外 THG 最大強度(赤矢印)は、約 1 桁小さくなっていることがわかる。

(1)に記載した通り、構造の無い  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  メンブレンの真空紫外 THG 最大光子数は約  $1.1 \times 10^6$  個であることから、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  フォトニック結晶メンブレンの場合は  $1 \times 10^5$  個程度と見積もることができる。これは、当初目的としていた円偏光レーザーARPES への応用で必要とされる強度の光子数(1 パルスあたり  $10^5$  フォトン)に到達していることを示す結果である。

なお、フォトニック結晶と構造の無いメンブレンを比較した場合に、その破壊閾値に大きな差が無いことは、誘電体構造を用いていることの利点の一つである。金属構造の場合は、ナノ構造を作製した場合に、破壊閾値が数桁減少してしまうことが知られている[文献 ]。

これらの研究成果は、K. Konishi *et al.*, *Optica* 7, 855 (2020) に発表した。

#### [得られた研究成果のインパクトと今後の展望]

本研究は、人工ナノ構造を用いて、真空紫外領域のコヒーレント円偏光を直接発生することに成功した初めての成果であり、真空紫外光の発生方法として新たな選択肢を加えるものである。さらに、誘電体の高いレーザー破壊閾値特性を生かして、ARPES のような実際の真空紫外分光等への応用の可能性が検討可能な強度での真空紫外光発生が実現できた点も重要であり、今後は、この手法による発生強度をさらに増大させることによって、コヒーレント真空紫外光源としての応用が進むことが期待できる。

また、本研究では、フォトニック結晶構造の面内の回転対称性に注目して、円偏光波長変換を実現した点も重要である。フォトニック結晶を真空紫外への波長変換材料として活用した例は本研究が初めてであり、フォトニック結晶の応用の新たな可能性を拓くものであると言える。

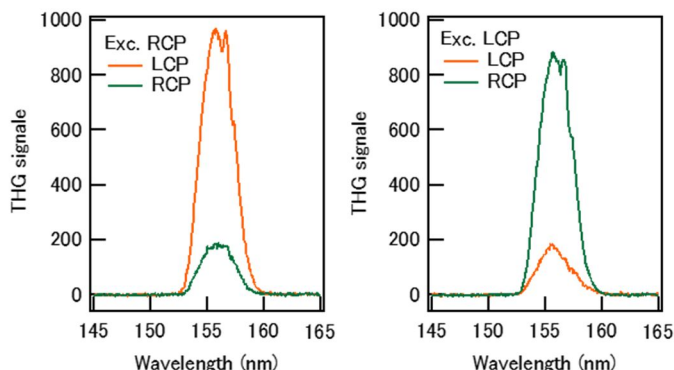


図 6:  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  フォトニック結晶メンブレン円偏光励起によって生じる真空紫外 THG スペクトルの左右円偏光成分

左図：右回り(RCP)円偏光励起、右図：左回り(LCP)円偏光励起

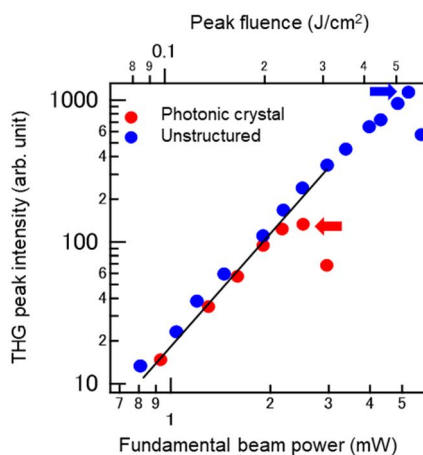


図 7:  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  メンブレン及びフォトニック結晶メンブレンから発生する真空紫外 THG の励起強度依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Kuniaki Konishi, Daisuke Akai, Yoshio Mita, Makoto Ishida, Junji Yumoto, Makoto Kuwata-Gonokami	4. 巻 7
2. 論文標題 Circularly polarized vacuum ultraviolet coherent light generation using a square lattice photonic crystal nanomembrane	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Optica	6. 最初と最後の頁 855 ~ 863
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1364/OPTICA.393816.1.	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 -

1. 著者名 Konishi Kuniaki, Akai Daisuke, Mita Yoshio, Ishida Makoto, Yumoto Junji, Kuwata-Gonokami Makoto	4. 巻 5
2. 論文標題 Tunable third harmonic generation in the vacuum ultraviolet region using dielectric nanomembranes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 APL Photonics	6. 最初と最後の頁 066103 ~ 066103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0008568	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 -

1. 著者名 Konishi Kuniaki, Kan Tetsuo, Kuwata-Gonokami Makoto	4. 巻 127
2. 論文標題 Tunable and nonlinear metamaterials for controlling circular polarization	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 230902 ~ 230902
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0005131	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8件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 小西邦昭, 赤井大輔, 三田吉郎, 石田誠, 湯本潤司, 五神真
2. 発表標題 誘電体ナノメンブレンを用いた真空紫外第三次高調波発生
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小西邦昭, 赤井大輔, 三田吉郎, 石田誠, 湯本潤司, 五神真
2. 発表標題 正方格子誘電体フォトリック結晶ナノメンブレンを用いた真空紫外領域におけるコヒーレント円偏光発生
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小西邦昭, 赤井大輔, 三田吉郎, 石田誠, 湯本潤司, 五神真
2. 発表標題 四回回転対称誘電体フォトリック結晶からの真空紫外円偏光第三次高調波発生
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小西邦昭, 赤井大輔, 三田吉郎, 石田誠, 湯本潤司, 五神真
2. 発表標題 正方格子フォトリック結晶からの真空紫外円偏光第三次高調波発生における構造異方性の影響
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小西邦昭, 赤井大輔, 三田吉郎, 石田誠, 湯本潤司, 五神真
2. 発表標題 誘電体ナノメンブレンからの真空紫外第三次高調波発生における材料・膜厚依存性
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kuniaki Konishi, Daisuke Akai, Yoshio Mita, Makoto Ishida, Junji Yumoto, Makoto Kuwata-Gonokami
2. 発表標題 Circularly Polarized Third Harmonic Generation in Vacuum Ultraviolet Region Using Square Lattice Photonic Crystal Nanomembrane
3. 学会等名 The 14th International Congress on Artificial Materials for Novel Wave Phenomena (Metamaterials 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kuniaki Konishi, Daisuke Akai, Yoshio Mita, Makoto Ishida, Junji Yumoto, Makoto Kuwata-Gonokami
2. 発表標題 Tunable Third Harmonic Vacuum Ultraviolet Coherent Light Generation Using Dielectric Nanomembranes
3. 学会等名 The 22nd International Conference on Ultrafast Phenomena (UP 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小西邦昭
2. 発表標題 ナノメンブレンを用いた真空紫外コヒーレント光発生と円偏光制御
3. 学会等名 第5回超高速光エレクトロニクス研究会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 真空紫外光の発生方法及びそれに用いる装置	発明者 小西 邦昭, 五神 真, 湯本 潤司, 石田 誠, 赤井 大	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2020/031549	出願年 2020年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 真空紫外光の発生方法及びそれに用いる装置	発明者 小西邦昭, 湯本潤司, 五神真, 石田誠, 赤 井大輔	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-150800	出願年 2019年	国内・外国の別 国内



〔取得〕 計0件

〔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
研究分担者	赤井 大輔  (Akai Daisuke)  (50378246)	豊橋技術科学大学・エレクトロニクス先端融合研究所・助教   (13904)	2018年度、2019年度のみ

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			
	ロシア連邦	モスクワ大学	スコルコボ科学技術大学	