

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K13481

研究課題名（和文）半導体ナノ粒子のコヒーレント状態を利用した高次高調波発生

研究課題名（英文）High-harmonic coherent responses from semiconductor nanocrystals

研究代表者

田原 弘量（Tahara, Hirokazu）

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：20765276

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：半導体ナノ粒子が示す特徴的な電子応答を利用することで、高調波信号の発現メカニズムについて研究を行った。2つのパルス光の相対位相を高精度に制御した位相ロック光パルス対を用いることで、電子系のコヒーレントな応答を直接的に計測する手法を開発した。エキシトン状態を共鳴励起することで生じるマルチエキシトンを介して、高次のダイポール振動が現れることを明らかにした。また、高いエネルギーを持ったホットエキシトン状態が示す吸収エネルギーシフトのメカニズムを解明した。これらの成果によって、ナノ粒子の光学応答におけるマルチエキシトンやホットエキシトンの寄与を解明することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

半導体ナノ粒子は、電子の量子閉じ込め効果を利用することで光学的・電気的に特異な性質を示す材料として注目されている。本研究では、この半導体ナノ粒子中に光で生成した電子状態について、高い振動数を持った応答である高調波コヒーレンスが生じることを明らかにした。入射した光の周波数よりも高い周波数を持った電子応答が半導体ナノ粒子中で生じることを明らかにした本研究は、半導体ナノ粒子の光学応答の理解を深めるとともに、新しい光エネルギーの利用法や新規光源技術につながる成果である。特に、本研究で扱った半導体ナノ粒子は赤外に光吸収領域を持つため、赤外光の有効利用につながることを期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigated the mechanism of harmonic coherent response of electrons in semiconductor nanocrystals. We developed a method to directly measure coherent response of excitons by using a phase-locked optical pulse pair, where the relative phase of two pulses are stabilized with high precision. We successfully observed higher-order dipole oscillations via the formation of multiexcitons under the resonant excitation of the lowest exciton level of nanocrystals. Furthermore, we clarified that the absorption energy shift is caused by the generation of hot excitons possessing high excess energies. These results provide direct evidence that multiexcitons and hot excitons play critical roles in optical responses of semiconductor nanocrystals.

研究分野：光物性

キーワード：光物性 エキシトン マルチエキシトン ナノ粒子 ナノフォトニクス コヒーレント制御

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

半導体ナノ粒子は、ナノメートルサイズの半導体微結晶であり、非常に低い欠陥密度を示す完全結晶に近い材料として注目を集めている。これまで、単一光子放出やマルチエキシトンのオージェ再結合のように、半導体ナノ粒子内に作られたエキシトンの数や放出される光子の数に基づいた精密な分光が可能な量子系として世界的に活発に研究されてきた。しかし、電子波動関数の本質を担っている量子状態のコヒーレンスについてはほとんど理解が進んでいない。特に、光電場の周期振動に追従した高次高調波との関係についてはまったく明らかになっていなかった。

近年、高強度のレーザーパルス光を固体に照射することで、レーザー光の整数倍の周波数を持った光(高次高調波)が生じることが示され、高調波の発現メカニズムの解明に向けて盛んに研究が行われている。高調波発生メカニズムとして、これまでにバンド間分極による発生やバンド内電子運動による発生に注目されて研究が行われてきた。これらの発生メカニズムでは電子と正孔が光電場に追従して周期的に運動することで高調波が生じるため、詳細な発生メカニズムを明らかにするには電子系のコヒーレント応答に対する理解が必要である。特に、半導体ナノ粒子のような空間的な閉じ込めポテンシャルによって電子の運動が制限されている場合は、電子系のコヒーレントな応答を直接的に計測することで、高調波発生の本質的なメカニズムが解明できると期待される。

2. 研究の目的

本研究では、多体相関した電子系が持つコヒーレント状態を利用することで、半導体ナノ粒子による高次高調波の発現メカニズムを明らかにすることが目的である。半導体ナノ粒子では複数のエキシトンから成るマルチエキシトン状態が形成される。このマルチエキシトンのコヒーレント状態に着目することで、高調波ダイポール振動の発生メカニズムを解明する。

3. 研究の方法

本研究では半導体ナノ粒子を用いて、マルチエキシトンのコヒーレント状態と高調波発生メカニズムを明らかにする。具体的には、位相制御したパルス光を用いることで、照射パルス光の周波数よりも高い周波数を持った高調波ダイポール振動を直接的に計測し、その発生メカニズムを解明する。

半導体ナノ粒子における高調波ダイポール振動とマルチエキシトンの相関を明らかにするために、マルチエキシトンのコヒーレンスを計測することが重要になる。そこで、マルチエキシトンのコヒーレント状態を高精度に分光するために、高安定な光位相制御システムを作製する。エキシトンの共鳴励起においてコヒーレント応答を計測するために、励起パルス光の光電場とエキシトンダイポール振動を同時に直接的に計測できる計測システムを構築する。

本研究では、マルチエキシトンやホットエキシトンの物性挙動を明らかにするために、化学合成によって作られた半導体ナノ粒子を用いる。このナノ粒子は、組成や形状を自在に制御することでバンドギャップエネルギーや波動関数の空間分布を制御できることが利点である。マルチエキシトンの計測には、赤外にエキシトン共鳴準位を持った PbS ナノ粒子を用いる。この材料は、ナローギャップ半導体であり、最低エキシトン準位が多重に縮退することでマルチエキシトンの計測に適している。また、高い光子エネルギーの励起光によって作られたホットエキシトンの特性を調べるために、可視域にエキシトン共鳴準位を持ったハロゲン化金属ペロブスカイトナノ粒子を用いる。

4. 研究成果

半導体ナノ粒子を光励起することで生成したエキシトンについて、フェムト秒レーザーパルス光を用いた過渡吸収分光・光電流分光を用いて、下記の成果を得た。

(1) 高安定な光位相制御システムの構築

室温においてエキシトンのコヒーレント状態は非常に速い緩和を示す。そのため、エキシトンコヒーレンスを室温で計測するには高安定な位相制御システムが必要である。そこで、レーザー干渉計によって高安定な位相検出を行うシステムを開発した。位相検出の性能を評価するために、ハロゲン化金属ペロブスカイト単結晶の微小屈折率変化の計測を行った。2光子励起によって光キャリアを生成し、そのキャリアに起因して生じる微小屈折率変化を高精度に計測した。この計測により、ハロゲン化金属ペロブスカイトにおいて2光子励起キャリアが放出するフォノンが局所的な温度上昇を引き起こし、その熱屈折率変化が生じることを明らかにした。また、この計測を通してレーザー干渉計の安定度の最適化を行い、非常に弱い励起強度でも微小屈折率変化を計測できることを実証した。

(2) 量子ドット薄膜におけるエキシトン間相互作用のトンネル電流への影響

上記の光位相計測システムを元に、フェムト秒パルス光を用いた位相ロック分光システムを開発した。この位相ロック分光では、2つのパルス光を励起に用いることで、エキシトンの量子干渉信号からエキシトンのコヒーレントダイナミクスを計測できる。パルス対に高安定位相検出システムを組み合わせることで、相対位相をロックしたシステムを作製した。半導体ナノ粒子(PbS ナノ粒子)を用いて、ホットエキシトンと最低準位エキシトンを生成する実験を行い、ホ

ホットエキシトンと最低準位エキシトン間の相互作用を観測した。ホットエキシトンはバンドギャップエネルギーよりも高い光子エネルギーを持ったレーザーパルス光を用いて生成した。ホットエキシトンのみを生成した場合は、ナノ粒子のバンド内エネルギー緩和によってバンドギャップに到達することで最低準位エキシトンになる。一方で、ホットエキシトンと同時に最低準位エキシトンを生成した場合は、ホットエキシトンのエネルギー緩和の行き先にすでに最低準位エキシトンが存在する状況になる。この同時励起の状況では、ホットエキシトンのエネルギー緩和過程において基底状態エキシトンはブロッキング作用として働くことを明らかにした。

(3) ハロゲン化金属ペロブスカイトナノ粒子のホットエキシトンダイナミクス

バンドギャップよりもはるかに高い光子エネルギーで励起することで生じるホットエキシトンについて、エネルギー緩和および最低準位エキシトンへの影響を詳しく調べた。ハロゲン化金属ペロブスカイト CsPbI₃ のナノ粒子を用いて、シングルポンプとダブルポンプにおける過渡吸収信号の変化を比較した。シングルポンプでは、基底状態からホットエキシトンが生成される。これに対して、時間遅延させたダブルポンプでは、1本目のポンプパルス光で作られたエキシトンやホットエキシトンを初期状態として2本目のポンプパルス光でホットエキシトンが生成される。ダブルパルスの時間差と励起強度を変えながら、過渡吸収スペクトルを計測した。その結果、最低準位エキシトンとホットエキシトンの相互作用によって、最低準位のエネルギーシフトが生じることを明らかにした。このエネルギーシフトとナノ粒子集団の光学利得の関係を調べることによって、光学利得がエネルギーシフトによって抑制されていることが分かった。ホットエキシトンが生成されることによって大きなエネルギーシフトが生じるが、ダブルポンプによって非対称ホットバイエキシトンを生成することでエネルギーシフトを小さくできることを明らかにした。さらに、このエネルギーシフトが小さくなることで、光学利得閾値が下がることを実証した。これらは、半導体ナノ粒子を用いたレーザー発振において低閾値化につながる成果である。

(4) 半導体ナノ粒子薄膜のマルチエキシトン挙動

ナノ粒子薄膜を作製し、そのマルチエキシトン挙動について研究を行った。励起光には、レーザーパルス光をダブルパルス化した位相ロックパルス対を用いた。ダブルパルスの時間間隔をサブ波長精度で変化させることで、光の干渉強度とマルチエキシトン状態の干渉信号を同時に計測した。マルチエキシトンが生成される強励起では、励起子共鳴エネルギーの整数倍のエネルギーを持った高調波ダイポール振動が現れ、それを光電流として計測することに成功した。さらに、高調波ダイポール振動成分の増加にともなって、光電流の干渉信号形状が大きく変化することを明らかにした。これらの結果は、ナノ粒子中のマルチエキシトンが高調波ダイポール振動の生成および光電流干渉に大きな寄与を与えていることを示す直接的な証拠であり、高調波発現メカニズムの深い理解につながる成果である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

| | |
|---|------------------------------|
| 1. 著者名 E. Kobiyama, H. Tahara, R. Sato, M. Saruyama, T. Teranishi, and Y. Kanemitsu | 4. 巻 20 |
| 2. 論文標題 Reduction of Optical Gain Threshold in CsPbI ₃ Nanocrystals Achieved by Generation of Asymmetric Hot-Biexcitons | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Nano Letters | 6. 最初と最後の頁 3905-3910 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c01079 | 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 - |
| 1. 著者名 H. Tahara and Y. Kanemitsu | 4. 巻 3 |
| 2. 論文標題 Quantum Interference Measurements and Their Application to Analysis of Ultrafast Photocarrier Dynamics in Semiconductor Solar Cell Materials | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Advanced Quantum Technologies | 6. 最初と最後の頁 1900098 (1-12) |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1002/qute.201900098 | 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 - |
| 1. 著者名 H. Tahara and Y. Kanemitsu | 4. 巻 5 |
| 2. 論文標題 Coherent Spectroscopy of Multiple Excitons in Colloidal Nanocrystal Quantum Dots | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 ChemNanoMat | 6. 最初と最後の頁 977-984 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1002/cnma.201900218 | 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 - |
| 1. 著者名 H. Hirori, P. Xia, Y. Shinohara, T. Otobe, Y. Sanari, H. Tahara, N. Ishii, J. Itatani, K. L. Ishikawa, T. Aharen, M. Ozaki, A. Wakamiya, and Y. Kanemitsu | 4. 巻 7 |
| 2. 論文標題 High-order harmonic generation from hybrid organic-inorganic perovskite thin films | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 APL Materials | 6. 最初と最後の頁 041107 (1-4) |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1063/1.5090935 | 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13件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 田原弘量, 坂本雅典, 寺西利治, 金光義彦 |
| 2. 発表標題 PbS量子ドット薄膜の光電流に現れる高調波ダイポール振動の励起強度依存性 |
| 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 媚山悦企, 田原弘量, 川脇徳久, 猿山雅亮, 佐藤良太, 寺西利治, 金光義彦 |
| 2. 発表標題 ダブルポンプ過渡吸収分光を用いたCsPbI ₃ ナノ粒子におけるホットエキシトン相互作用の研究 |
| 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 田原弘量, 金光義彦 |
| 2. 発表標題 多重励起パルスとコヒーレント分光で制御する電子正孔系の量子ダイナミクス |
| 3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第40回年次大会（招待講演） |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 H. Tahara and Y. Kanemitsu |
| 2. 発表標題 Coherent Spectroscopy of Multiple Excitons in Quantum Dot Nanocrystals |
| 3. 学会等名 8th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (ISCSI-8) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 田原弘量, 坂本雅典, 寺西利治, 金光義彦 |
| 2. 発表標題 PbS量子ドット伝導膜における高調波ダイポール振動の光電流計測 |
| 3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 嬋山悦企, 田原弘量, 湯本郷, 川脇徳久, 猿山雅亮, 佐藤良太, 寺西利治, 金光義彦 |
| 2. 発表標題 CsPbI ₃ ナノ粒子におけるダブルパルス励起の光学利得ダイナミクス |
| 3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 田原弘量, 坂本雅典, 寺西利治, 金光義彦 |
| 2. 発表標題 2色励起フェムト秒分光によるPbS量子ドット伝導膜のドット間トンネル電流計測 |
| 3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 田原弘量, 半田岳人, 阿波連知子, 若宮淳志, 金光義彦 |
| 2. 発表標題 ハロゲン化金属ペロブスカイトにおける光位相シフトと可変波長板への応用 |
| 3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 H. Tahara, M. Sakamoto, T. Teranishi, and Y. Kanemitsu |
| 2. 発表標題 Observation of Multiple Excitonic Dipole Oscillations in Semiconductor Nanocrystals Using Phase-Locked Interference Detection |
| 3. 学会等名 2018 MRS Fall Meeting (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 H. Tahara, T. Aharen, A. Wakamiya, and Y. Kanemitsu |
| 2. 発表標題 Metal Halide Perovskite Based Optical Phase Shifter - Giant Photocarrier-Induced Refractive Index Change |
| 3. 学会等名 2018 MRS Fall Meeting (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 田原弘量, 阿波連知子, 若宮淳志, 金光義彦 |
| 2. 発表標題 ハロゲン化金属ペロブスカイトを用いた光位相シフター |
| 3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 半田岳人, 田原弘量, 阿波連知子, 金光義彦 |
| 2. 発表標題 鉛ペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 単結晶における光誘起屈折率変化 |
| 3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 田原弘量, 阿波連知子, 若宮淳志, 金光義彦 |
| 2. 発表標題 ハロゲン化鉛ペロブスカイトの光キャリア誘起屈折率変化 |
| 3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

〔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 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
| | | | |