

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K21849

研究課題名（和文）擬似定常白色コヒーレント光源を用いる革新的非線形分光法の開拓

研究課題名（英文）Novel nonlinear spectroscopy using quasi-continuous-wave coherent light source

研究代表者

中 暢子（Naka, Nobuko）

京都大学・理学研究科・准教授

研究者番号：10292830

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、大型の超短パルスレーザー装置に代え、汎用性の高い擬似定常（高繰り返しパルス）の白色コヒーレント光源を用いる革新的な非線形分光手法を確立することに挑戦した。これは、非線形光学信号を超高精度でスペクトル分解するという、これまでの常識を大きく転換する発想にもとづくものである。半導体物質を近赤外光で励起し、その和周波信号を可視光域で分光する実験研究を行い、広帯域和周波分光法として提案した新規分光法を実証するとともにその適用範囲を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

非線形分光には尖頭値の大きな超短パルス光を用いるのが常識であり、そのような励起光は広いエネルギー分布を持つことから、マイクロ～ナノ電子ボルトという超高精度測定が必要となる半導体の精密分光に適用されることはこれまでなかった。本研究により、広帯域和周波分光の原理が検証され、従来手法に比して格段のスペクトル精度の向上と光学禁制状態の可視化が実証された。今後は、さらに周波数の異なる領域や2色化によるポンプ-プローブ実験への応用も考えられ、汎用光源による広帯域和周波分光は、光励起状態の理解における新たなブレークスルーとして期待される。

研究成果の概要（英文）：The aim of this project is to develop a novel nonlinear spectroscopy method using a quasi-continuous-wave coherent light source. We obtained two-photon and three-photon sum-frequency generation spectra with a much higher signal-to-noise ratio relative to that obtained by conventional methods. We clarified that the novel method is applicable to the exciton-polariton system in an oxide semiconductor and the two-dimensional exciton system in an atomically-thin semiconductor.

研究分野：光物性物理学

キーワード：非線形光学 半導体分光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

第二高調波発生をはじめとする非線形光学過程は、広く科学分野で利用されている。その代表例は、赤外光から可視光への波長変換、生体組織の観測のための二光子顕微鏡、グラフェンや単一原子層物質で注目される高次高調波発生などである。非線形光学効果は入射光の強度に対してべき乗の強い依存性を示すため、一般論からいうと、その効果を顕在化させるには高強度の光が必要である。そのため、非線形分光には尖頭値の大きな超短パルス光(広いエネルギー分布を持つ)を用いるのが常識であり、マイクロ~ナノ電子ボルトという超高精度測定が必要となる半導体の精密分光に適用されることはこれまでなかった。

2. 研究の目的

本研究では、大型の超短パルスレーザー装置に代え、汎用性の高い擬似定常、すなわち高繰り返しパルスの白色コヒーレント光源を精密分光に用いる。非線形光学信号を超高精度でスペクトル分解するという、これまでの常識を大きく転換する発想にもとづき、革新的な非線形分光手法を確立することに挑戦する。

3. 研究の方法

申請者が有する世界最高レベルの高分解分光システム(1.5 m 分光器、微細ピクセル検出器等)に白色コヒーレント光源を融合して、新たな装置を構築する。半導体物質を近赤外光で励起し、その高調波信号を可視光域で分光することで、本提案の新規分光法を実証するとともに、その適用範囲を明らかにする。

4. 研究成果

初年度は、モデル物質として提案した酸化物半導体 Cu_2O を近赤外光で励起し、その高調波信号を可視光域で分光することで、非線形信号光発生機構を解明するための実験を行い、新たな知見を得た。また、同じ手法を単一原子層薄膜半導体に適用するための予備実験を行なった。第二年度は 3 光子が関わる和周波過程を研究の中心に据え、高精度のスペクトル取得に基づく解析により、大きな減衰項をもつ励起子ポラリトンの分散関係を明らかにする実験を行なった。また、単一原子層薄膜半導体での 2 光子和周波スペクトルを取得することで、p 系列励起子の観測に成功した。より具体的な研究成果を以下に記述する。

(1) Cu_2O の和周波スペクトル取得による励起子ポラリトン分散の解明

酸化物半導体 Cu_2O の擬似定常白色コヒーレント光照射のもとでの非線形信号に関して、入射光強度依存性を測定した。また、光源のスペクトルフィルタリングを行って励起波長範囲が非線形信号に及ぼす影響を詳しく調べた。これらの結果から、非線形信号には、第二高調波と第三高調波だけでなく、2 光子、3 光子の関わる和周波やハイパーラマン過程等の複数の光学過程が含まれることを明らかにした。またスペクトルに現れる非線形信号のピークは、励起子準位に共鳴するものであることを見出した。一度に取得できるスペクトル範囲が広いため、異なる電子バンドが関わる黄色、青色、紫色列励起子について、包絡関数が p タイプ(奇パリティ、光学許容)の準位と s タイプ(偶パリティ、光学禁制)のもの両方を観測することができた。複数の非線形光学過程を個々に分離するためには、より狭い波長範囲でのスペクトルフィルタリングが必要であるが、これを逆手に取って、光源にある程度のスペクトル幅をもたせて励起を行い、偶奇

の異なるパリティの電子励起状態を一度に観測することは有用である。また、従来の狭線幅レーザーの波長掃引により得られた第三高調波スペクトルに比べて、格段に信号対ノイズ比の高い和周波スペクトルが得られた。このように、本提案手法をこれまでにはないユニークな分光法として活用できることを明確に示した。

この新規手法（以下、広帯域和周波分光と呼ぶ）において、どの程度の範囲の周波数領域で和周波が起きているかを明らかにする実験を行なった。励起光のスペクトルをエッジフィルターで切り出した際の和周波スペクトルの広がりから、光子エネルギーとして約 50 meV の範囲が信号に寄与することが分かった。白色コヒーレント光源におけるチャープの影響について理論的考察を行い、周波数範囲は光源の部分的デコヒーレンスを反映するものとして理解することができた。また、バルク結晶を擬似定常白色コヒーレント光で照射した際に得られる非線形信号は、試料の表面近傍のみのものが観測されていると考えられる。また、実測された和周波スペクトルには位相整合条件がもたらすと考えられる振動構造は観測されず、スペクトルは位相整合条件の影響を受けることなく、非線形感受率の周波数依存性で近似的に記述できることを明らかにした。

これまでに吸収係数および減衰幅が著しく大きいために線形光学手法による観測が困難であった Cu_2O の青色、紫色励起子について、広帯域和周波分光を行なった。これらの励起子は光子と強く結合し励起子ポラリトンを形成するが、その共鳴近傍で、2光子および3光子の和周波が観測された。極低温で取得したスペクトルにおいて、2光子および3光子和周波ではピークエネルギーがわずかに異なることが分かった。この観測事実は、入射光および和周波信号の周波数（波長）域が大きく異なるために、それらの光の物質中での屈折率が異なることを反映している。広帯域和周波スペクトルのピークエネルギー値は、入射光と励起子ポラリトンとの間にエネルギー保存則と波数保存則が満たされる点として決定されることを見出した。よく知られる III-V 族化合物半導体の励起子ポラリトン分散関係を計算する際には、減衰項を考慮しない励起子ポラリトンモデルが用いられる。本研究では、 Cu_2O の青色、紫色励起子のように大きな減衰項を持つ励起子ポラリトンの和周波共鳴エネルギーを説明するために、励起子ポラリトンの分散関係にも減衰項を考慮する必要があることを初めて示した。さらに、観測された和周波スペクトル形状からは励起子共鳴成分と非共鳴成分の2つの寄与の存在が示唆され、それらの干渉が起きていることも明らかにした。以上より、線形スペクトル測定が適用が困難な電子励起状態に対して、広帯域和周波スペクトルの形状解析から分散関係を実験的に決定できることを初めて示した。

(2) 広帯域和周波分光を遷移金属ダイカルコゲナイドの単一原子層薄膜に適用し、エネルギーギャップ、励起子束縛エネルギー、励起状態の微細構造等の未解明の基礎光学特性を精査するための実験を行なった。六方晶窒化ボロンでの封止により品質が格段に向上した試料を用いて広帯域和周波スペクトルを初めて取得した。励起光の偏光制御および非線形信号の偏光分解計測を行い、2光子励起由来の発光成分など起源の異なる非線形信号の切り分けが可能であることを示した。また、広帯域和周波スペクトルにおいて、線形スペクトルには現れない 2p、3p 準位のエネルギー位置と線幅を明らかにした。これらの値について数値計算との比較を行い、低次元励起子の共鳴エネルギーや緩和機構に関する詳細な解析を行った。

本研究により、広帯域和周波分光の原理が検証され、従来手法に比して格段のスペクトル精度の向上と光学禁制状態の可視化が実証された。今後は、さらに周波数領域の異なる領域や2色化によるポンプ-プローブ実験への応用も考えられ、汎用光源を用いる広帯域和周波分光は、光励起状態の理解における新たなブレークスルーとして期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 中暢子, 高畑光善	4. 巻 35
2. 論文標題 リュードベリ励起子の分光研究	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 京都大学物性科学センター誌	6. 最初と最後の頁 3-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 中暢子, 下村尊明, 秋元郁子	4. 巻 135
2. 論文標題 科学解説 光物性計測からわかるダイヤモンドのキャリア特性	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 NEW DIAMOND	6. 最初と最後の頁 8-13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 Kubo Yoshiaki, Takahata Mitsuyoshi, Temgoua Solange, Issaoui Riadh, Barjon Julien, Naka Nobuko	4. 巻 101
2. 論文標題 Phonon-assisted transitions of bound excitons in diamond: Analysis by mirror symmetry	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 205204
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.101.205204	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 Ichii T., Hazama Y., Naka N., Tanaka K.	4. 巻 116
2. 論文標題 Study of detailed balance between excitons and free carriers in diamond using broadband terahertz time-domain spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 231102 ~ 231102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0006993	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 Konishi K., Akimoto I., Isberg J., Naka N.	4. 巻 102
2. 論文標題 Diffusion-related lifetime and quantum efficiency of excitons in diamond	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 195204
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.195204	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 Konishi K., Akimoto I., Matsuoka H., Djurberg V., Majdi S., Isberg J., Naka N.	4. 巻 117
2. 論文標題 Low-temperature mobility-lifetime product in synthetic diamond	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 212102 ~ 212102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0031600	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

[学会発表] 計21件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 Nobuko Naka and Mitsuyoshi Takahata
2. 発表標題 Photoluminescence of Rydberg excitons in Cu ₂ O
3. 学会等名 3rd international workshop on Rydberg excitons in semiconductors (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nobuko Naka and Mitsuyoshi Takahata
2. 発表標題 Rydberg excitons in semiconductor Cu ₂ O with bulk and mesoscopic dimensions
3. 学会等名 Fundamental Optical Processes in Semiconductors (FOPS) 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Takahata, K. Tanaka, and N. Naka
2. 発表標題 Excitonic superradiance to polariton crossover observed in cuprous oxide thin films
3. 学会等名 Fundamental Optical Processes in Semiconductors (FOPS) 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 市井智章, 中暢子, 田中耕一郎
2. 発表標題 テラヘルツ時間領域分光によるダイヤモンドの電子正孔液滴の観測
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Takahashi, K. Konishi, Y. Kubo, R. Issaoui, J. Barjon, and N. Naka
2. 発表標題 High-resolution absorption study on boron-bound excitons in diamond
3. 学会等名 Hasselt Diamond Workshop SBDDXXV (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Kubo, M. Takahata, S. Temgoua, R. Issaoui, J. Barjon, and N. Naka
2. 発表標題 Phonon replicas of bound excitons in boron-doped diamond
3. 学会等名 Hasselt Diamond Workshop SBDDXXV (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Konishi, I. Akimoto, H. Matsuoka, J. Isberg, N. Naka
2. 発表標題 Surface recombination model for electron lifetime in intrinsic diamond
3. 学会等名 Hasselt Diamond Workshop SBDDXXV (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 市井智章, 中暢子, 田中耕一郎
2. 発表標題 テラヘルツ時間領域分光によるダイヤモンドの励起子微細構造の解明
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 小西一貫, 秋元郁子, Ian Friel, J. Isberg, 中暢子
2. 発表標題 高純度ダイヤモンドにおける励起子寿命に対する表面再結合モデル
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 久保佳希, 高畑光善, Solange Temgoua, Riadh Issaoui, Julien Barjon, 中暢子
2. 発表標題 弱結合の束縛励起子における鏡映対称スペクトル
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 片桐佳来, 高畑光善, 中暢子
2. 発表標題 白色コヒーレント光源を用いたCu2O励起子の和周波分光
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 片桐佳来, 高畑光善, 中暢子
2. 発表標題 和周波分光によるCu2Oの青・紫色励起子の観測
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小西一貫, J. Isberg, 中暢子
2. 発表標題 高純度ダイヤモンドにおける励起子の拡散係数・寿命と内部量子効率
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 草場哲, 片桐佳来, 渡邊賢司, 谷口尚, 柳和宏, 中暢子, 田中耕一郎
2. 発表標題 和周波分光を用いた単層WSe2におけるp励起子の観測
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高橋伸弥, 小西一貴, Riadh Issaoui, Julien Barjon, 中暢子
2. 発表標題 ポロンドープダイヤモンド中の束縛励起子の微細構造
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Satoshi Kusaba, Yoshiki Katagiri, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Kazuhiro Yanagi, Nobuko Naka, and Koichiro Tanaka
2. 発表標題 Energy splitting between 2s and 2p excitons in hBN-encapsulated monolayer WSe ₂
3. 学会等名 THE 45TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON INFRARED, MILLIMETER, AND TERAHERTZ WAVES (IRMMW-THz2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tomoaki Ichii, Nobuko Naka, and Koichiro Tanaka
2. 発表標題 Fine structure of excitonic excited states in diamond studied by broadband terahertz time-domain spectroscopy
3. 学会等名 THE 45TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON INFRARED, MILLIMETER, AND TERAHERTZ WAVES (IRMMW-THz2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Konishi, I. Akimoto, H. Matsuoka, V. Djurberg, S. Majdi, J. Isberg, and N. Naka
2. 発表標題 高純度ダイヤモンド中の転位における光励起キャリアの再結合効果
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 戸田倫太郎, R. Gillet, M.-A. Pinault-Thaury, 中暢子, J. Barjon
2. 発表標題 リンドープダイヤモンド中の束縛励起子の精密分光
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 片桐佳来, 高畑光善, 渡邊雅之, 中暢子
2. 発表標題 Cu20における青・紫色励起子の和周波スペクトル
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 片桐 佳来, 高畑 光善, 中 暢子
2. 発表標題 Cu20 における青・紫色励起子の和周波分光
3. 学会等名 第31回光物性研究会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

京都大学大学院理学研究科物理学・宇宙物理学専攻光物性研究室
<http://www.hikari.scphys.kyoto-u.ac.jp/jp/index.php?Nobuko%20Naka>

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			
スウェーデン	Uppsala University			
フランス	University of Paris-Saclay UVSQ	CNRS		