

# 博士論文（要約）

固体の高次高調波発生と  
プラズモニック増強場による駆動

今坂 光太郎

## 背景, 目的

カーレンズモード同期とチャープパルス増幅を始めとする超短パルスレーザー技術の進展により、クーロン電場に匹敵する強い光電場が生成可能となり、電子が光電場で直接駆動される非摂動論的な現象が観測されるようになった。トンネルイオン化、トンネル電子の加速運動、再衝突の3ステップモデルにより説明される気体の高次高調波発生はその代表例であり、そのスペクトルはプラトーやカットオフといった従来の摂動論では説明が困難な特徴をもつ。これにより、アト秒光パルス発生や電子のアト秒ダイナミクス観測、さらには量子力学の基本的な問題に迫る計測が可能となった。

2011年には固体においても非摂動論的な高次高調波発生が誘起されることが示された。従来は多光子励起による固体の破壊などが原因で強い光電場を印加できなかったが、中赤外波長域のフェムト秒光パルスを採用することによりこの問題を回避しつつ、固体においても非摂動論的な現象を誘起できるようになったのである。固体には高い原子密度やバンド構造といった気体と異なる性質があるため、これらを活用した高効率な全固体の極端紫外アト秒光源や、バンド構造の再構成、ペタヘルツ電流スイッチングなどへの応用が期待できる。

本研究では、固体の高次高調波発生をプラズモニック増強場により誘起する手法の開発を目的とした。プラズモニック増強場とは、金属表面の電子の集団運動により生み出されるナノメートルサイズに局在した近接場のことである。この近接場は中赤外域において顕著な電場増強効果を示すため、非摂動論的な現象を誘起させるための光源の出力パワーを低減させることが可能となり、励起光源の小型化や高次高調波発生の高繰り返し化の実現が期待できる。また、金属ナノ構造を適切にデザインすることで波面・偏光が制御された真空紫外～極端紫外域の高次高調波発生が可能になると期待できる。そこで、まずは固体の高次高調波発生に対する実験/計算の両面からの理解に取り組み、それを基にプラズモニック増強場による固体の高次高調波発生的手法開発を目指す。最後に、金属ナノ構造のデザインを改良することで、プラズモニック増強場による固体の高次高調波発生さらなる高効率化を目指す。

### 1. GaSeにおけるバンドギャップ超の高次高調波発生

固体の高次高調波発生放射機構については未だ統一的理解に至っていないが、主にバンド内電流機構、バンド間分極機構という2つの機構があると考えられている。前者はツェナートンネリングに続く伝導電子の加速による放射を、後者はさらに続く電子-正孔再結合による放射を表す。両者の機構の違いは、チャープの有無など高次高調波の性質として現れてくるため、これらを区別して理解することは大きな意味をもつ。とくに、バンドギャップを大きく超えた波長域の高次高調波発生放射の性質は実用上関心が高い。しかし、両者の機構の違いを同じ物質で比較した例はほとんどなく、固体の高次高調波発生放射機構に対する理解は十分ではなかった。そこで本章では、バンド内電流

機構による高次高調波発生 の報告例があるGaSe結晶を対象に、バンドギャップを大きく超えた領域における高次高調波発生 の性質を実験/理論の両面から明らかにすることを 目指した。

本章で採用する固体媒質GaSeは六方晶型 ( $\bar{6}2m$ ) の結晶構造を持ち、バンドギャップエネルギーは1.98 eVである。また、バンド構造が2次元的事から理論的な解析が比較的容易であり、衝突イオン化が起りにくいいため物理的な理解がしやすいことから、高次高調波発生 の解析に適していると言える。

波長2.1  $\mu\text{m}$ 、強度0.48  $\text{TW}/\text{cm}^2$  のフェムト秒光パルス をGaSeに照射し、発生した高次高調波を光電子増倍管を用いた自作の分光系で観測した。その結果、GaSeとしては最短波長となる波長210 nm (=5.9 eV, バンドギャップの3倍) の高次高調波を観測することができた。また、励起偏光とGaSeの結晶軸のなす角を変えながら高次高調波発生 の実験を行い、発生する高次高調波を励起偏光と平行または垂直な成分に分けて観測した。その結果、 $60^\circ$  または $30^\circ$  ごとに高調波強度が極小値をとることが明らかになった。半導体ブロッホ方程式の数値解析により、このバンドギャップを大きく超えた領域ではバンド間分極機構が支配的事ることや、結晶方位角依存性がGaSeのバンド構造の対称性に基づいて説明できることを明らかにした。

## 2. プラズモニック増強場による固体の高次高調波発生

本章では、プラズモニック増強場による固体の高次高調波発生 の手法開発を行った。プラズモニック増強を起す構造として、高い増強度を示し、その増強特性を容易に調整可能な金ナノアンテナ構造を採用した。これを周期的に配列した場合の増強特性を時間領域差分法に基づく数値計算により求め、励起波長2  $\mu\text{m}$  のフェムト秒光パルスの帯域を十分にカバーする増強度スペクトルを得た。また、高次高調波発生 を起す媒質としてはa面カットのZnO結晶を採用した。a面内には反転対称性があるm軸と反転対称性が破れたc軸が直交して存在する。電子線リソグラフィ法を用いて、このm軸、またはc軸に沿って金ナノアンテナを作製し、高次高調波発生 の実験に用いた。

高次高調波を観測した結果、アンテナを用いることで高調波強度が増強されること、より高次 (最大で9次、波長222 nm) の深紫外域の高次高調波発生 を誘起できることを示した。より具体的には、わずか20  $\text{GW}/\text{cm}^2$  (通常は $\sim\text{TW}/\text{cm}^2$ 必要) の励起光照射で非摂動論的な高次高調波発生 を実現し、局所的には高次高調波発生 が5桁以上も増強された。さらに、プラズモニック増強場により励起した場合においても、励起偏光とアンテナの長軸方向が反転対称性が破れたc軸と平行な場合のみ偶数次高調波が現れるというスペクトル選択則が保存されることを明らかにした。これは、観測された高次高調波は専らZnOから発生していることを示しており、結晶対称性を利用した時間波形制御などの固体の高次高調波発生 の自由度を保ったまま増強が可能であるという重要な意味をもつ。また、高次高調波がもつ固体中の電子状態の情報を保ったまま増強できるので、

本章の結果はナノ物質のバンド構造再構成などにも応用可能であると期待できる。

### 3. 埋め込みアンテナによる固体の高次高調波発生を増強

前章の手法では、金ナノアンテナが作るプラズモニック増強場の一部しか固体媒質に作用せず、アンテナ端の側面や上部に生じた近接場は高次高調波発生に寄与していなかった。そこで、本章では金ナノアンテナを固体媒質に埋め込むことにより、プラズモニック増強場による固体の高次高調波発生さらなる高効率化を図った。

まず、時間領域差分法に基づく数値計算を用いて、周期配列した金ナノアンテナ周りのプラズモニック増強場分布を求めた。その結果、基板上のアンテナに比べ、埋め込みアンテナの方が固体内部にプラズモニック増強場をより大きく取り込み、電場増強度も高くできることが分かった。一般にアンテナを誘電体内部に埋め込むと、金属表面の電子の共鳴励起を打ち消すような分極電荷が誘電体内部に生じるが、周期配列したアンテナを埋め込むことにより各アンテナからの放射場同士が強め合いの干渉をするようになり、電場増強度が高くなる。これにより、電場増強度を高めつつプラズモニック増強場を固体内部に取り込めることを見出した。

上記のプラズモニック増強場分布を用いて、モデル計算による高次高調波発生量の推定を行った。このモデルは、各点からの高次高調波発生量を励起光強度依存性の実験結果から推定し、その値を空間積分するというものである。その結果、埋め込みアンテナを用いた場合の高次高調波強度は、埋め込まない場合と比べて5~100倍に増強されることを見出した。すなわち、適切に周期配列した金ナノアンテナを固体内部に埋め込む手法を提案し、この手法が固体の高次高調波発生を増強に有効であることをモデル計算により示した。

### 総括, 今後の展望

バンドギャップを大きく超えた領域におけるGaSeの高次高調波発生を明らかにし、プラズモニック増強場による固体の高次高調波発生手法の提案およびその原理実証に成功した。前者においては、バンド間分極が支配的な励起機構であることを明らかにしたほか、高次高調波発生結晶方位角依存性を調べることによりバンド構造計測の可能性を示唆する結果が得られた。これにより、短波長領域のHHGと、広いエネルギー範囲のバンド構造計測へ向けて基盤となる知見を得ることができた。後者においては、通常 $\sim \text{TW}/\text{cm}^2$ の励起強度が必要な非摂動論的な高次高調波発生をわずか $20 \text{ GW}/\text{cm}^2$ で誘起できること、発生源である固体の高次高調波発生を忠実に反映したまま局所的に5桁以上の増強が行えること、アンテナを埋め込むことでさらなる増強効果が得られることを明らかにした。これにより、固体におけるナノスケール・アト秒光科学実現への可能性を拓くことができた。今後の展望としては、波面/偏光が制御可能な高繰り返し極端紫外アト秒光源の開発やナノ物質のバンド構造再構成、ペタヘルツエレクトロニクスへの応用が期待される。