

学位論文

固体からの高次高調波発生における
バンド内遷移の効果

中川耕太郎

京都大学大学院 理学研究科
物理学・宇宙物理学専攻

令和6年1月

Abstract

High-order harmonic generation (HHG) is a nonlinear optical phenomenon in which a strong excitation light pulse generates radiation that contains photons with integer multiples of the frequencies of the excitation light. HHG has already been used to generate attosecond pulses and coherent X-rays. HHG from atomic gases was discovered in the 1980s, and its generation mechanism has been explained with a three-step model involving initial tunneling ionization of an electron followed by its acceleration and collision with another electron. HHG from solids was first observed in 2000, and since then, it has been intensively studied with the goal of developing more efficient generation processes and for clarifying its underlying mechanism in the non-perturbative regime. HHG from solids has unique aspects that are not present in HHG from gases, such as a linear dependence of the cutoff energy on the excitation intensity, multiple plateau regions, and an enhancement in harmonic intensities under elliptically polarized light excitation. It has been considered that solid-state-specific intraband transitions of electrons, in addition to interband transitions, are crucial to the generation mechanism of HHG from solids. So far, however, most of the studies have been performed on bulk crystals, and the role of intraband and interband transitions in HHG from solids has remained unclear.

In this thesis, we clarify the role of intraband transitions in HHG from solids by studying semiconductor nanocrystals (NCs) and graphene as samples. We show that the electronic states, and in turn the intraband transitions, can be controlled by using the quantum confinement effect in NCs. Moreover, we experimentally clarify the relationship between harmonic intensities and electronic states under mid-infrared (MIR) pulse excitation. In particular, we study HHG from graphene by using MIR pulse excitation in combination with terahertz (THz) pulse modulation, which generates hot electrons and thus enables interband transitions to be manipulated. Our studies reveal that the coupling of the intraband and interband transitions is important for efficient HHG from solids.

First, we investigated the mechanism of HHG with CdSe and CdS NCs. We prepared NCs whose diameter was precisely controlled in the nanometer region by wet chemical synthesis. Here, when the diameter becomes close to the exciton Bohr radius, the quantum confinement effect allows a change in the electronic states from a bulk-like continuous band to an atomic-like discrete state. The discrete states with the sub-bandgap energy are expected to suppress the electron motion in a band and thus suppress the intraband transitions for MIR pulse excitation. We observed HHG from a thin film of CdSe NCs under MIR pulse excitation and measured the dependence of the HHG efficiency on the NC diameter. We found that although the HHG

efficiency did not change significantly up to an NC diameter of 3 nm, it sharply decreased below it. We further compared the HHG from CdS, whose electrons have larger effective masses, to that from CdSe. In CdS NCs, we observed a similar decrease in HHG efficiency as in CdSe NCs. Comparing cases with the same NC sizes, it was found that the reduction ratio in HHG efficiency from CdS NCs is smaller than that from CdSe NCs. This result indicates that suppression of intraband transitions causes the HHG reduction. In other words, the sub-bandgap of CdS NCs with a larger effective mass is smaller than that of CdSe NCs for the same diameter. Thus, the smaller sub-bandgap of CdS NCs does not suppress the intraband transitions as much as that of CdSe NCs and similarly for their HHG. HHG calculations using the 1D dimer chain model reproduced the observed behaviors. These results indicate that intraband transition is an important origin of HHG in solids.

Second, we investigated HHG from graphene. The pioneering studies on graphene have proposed that the origin of the HHG enhancement under elliptically polarized light excitation is the gapless band structure, and more recently, the importance of coupling between intraband and interband transitions has been discussed. Here, we studied the role of intraband and interband transitions in HHG from graphene by using THz pulse modulation of thermal distribution via the intraband scattering. Without THz modulation, 5th- and 7th-order harmonics were observed. On the other hand, with THz modulation, even-order harmonics appeared and the intensities of odd-order harmonics decreased. Also, although the even-order harmonic intensities followed the time waveform of the THz electric field, the odd-order harmonic intensities remained reduced even after the THz pulse had passed with a recovery time of a few picoseconds. We attributed the generation of even-order harmonics to inversion symmetry breaking caused by the THz electric field, and the decrease in odd-order harmonic intensities to the generation of hot electrons. The thermal distribution of hot electrons induced by THz excitation follows a Fermi-Dirac distribution, so the electrons are excited to the higher energy levels than the Dirac point. Then, the suppression of interband transitions by Pauli blocking is expected to reduce HHG under MIR excitation. Thus, the larger suppression of HHG under elliptically polarized light excitation than under linearly polarized light excitation indicates that the lower-order interband transitions are more important for enhancing the elliptically HHG. A calculation in which the electron temperature was varied reproduced the experimental results. These results show that the suppression of interband transitions by hot electron generated by the intraband scattering is a way to control HHG.

In this thesis, we studied the intraband and interband transitions as the origin of HHG from solids. Our observation of HHG from semiconductor NCs shows the importance of intraband

transitions specific to solids. Regarding the HHG from graphene, we find that the interband transitions can be manipulated by hot electrons caused by THz pulse excitation, thus allowing ultrafast control of the HHG. From our studies, it can be concluded that in nanostructures, manipulation of electronic states by nanosizing materials or external fields is a way of controlling intraband and interband transitions and thus HHG, which may lead to the development of new nonlinear effects.

概要

高次高調波発生 [High-order harmonic generation (HHG)]は励起光の整数倍の周波数の光が発生する非線形光学現象で、アト秒パルス発生や X 線光源への応用が行われている。1980 年代に原子気体からの HHG が発見され、その発生メカニズムは原子のイオン化、電子加速、再結合が連続して生じる 3 ステップモデルで説明された。2000 年以降、固体からの HHG が観測され、効率的な HHG や非摂動論領域における発生機構の解明に向けた研究が精力的に行われている。固体 HHG はカットオフエネルギーの線形な励起強度依存性や複数のプラトー領域、また楕円偏光励起での高調波強度の増大など、気体にはない新しい現象が観測されている。これまで、固体 HHG のメカニズムとして、電子のバンド間遷移に加えて、固体固有のバンド内遷移の重要性が指摘されている。しかし、これまでの多くの研究はバルク結晶に対して行われており、バンド内・バンド間遷移の固体 HHG における役割の理解は十分ではない。

本学位論文では、ナノ物質であるナノ粒子とグラフェンを試料として用い、固体からの HHG 過程におけるバンド内遷移の役割を明確にした。量子閉じ込め効果により電子のエネルギー準位を制御可能な半導体ナノ粒子では、中赤外 (MIR) パルス励起時の高調波強度と量子閉じ込め効果による電子準位の離散化の関係を実験的に明らかにした。また、楕円偏光励起で高調波強度の増大が観測されるグラフェンにおいては、テラヘルツ (THz) パルスによりホットな電子を励起することによりバンド間遷移を操作し、その時の MIR パルス励起による高調波強度の変化を観測した。これらの研究から、バンド内遷移とバンド間遷移との結合が高効率な固体 HHG において重要であることを明らかにした。

前半では、ナノ構造物質である CdSe ナノ粒子と CdS ナノ粒子を対象として高調波の発生機構について議論した。これらの物質では、化学的手法によりナノメートル領域で精密な直径の操作が可能である。粒子直径が励起子ボーア半径程度と小さくなると、量子閉じ込め効果により電子準位の離散化が顕著となり、バルク的な連続帯を持つ電子状態から、原子様の離散電子準位へと変化する。電子状態が離散化しサブバンドギャップが生じると、MIR パルス励起による電子のバンド内での運動が抑制され、バンド内遷移が制限されると予想される。MIR パルス励起下で CdSe ナノ粒子薄膜からの HHG を観測することにより、HHG 効率がナノ粒子サイズに依存することを見出した。HHG 効率は粒子直径 3 nm まで大きな変化はなく、より小さい直径では急激な減少が観測された。さらに、サブバンドギャップの増大と HHG 効率の関係を明らかにするために、電子の有効質量が CdSe より大きな CdS を用いて、高調波強度のサイズ依存性を比較した。CdS ナノ粒子においても、CdSe ナノ粒子と同様の HHG 効率の減

少を観測した。一方で、同じ粒子直径で比較すると、CdS ナノ粒子での HHG 効率の減少率は CdSe ナノ粒子と比べて小さいことを観測し、HHG の減少がバンド内遷移の制限に由来することを示した。すなわち、有効質量のより大きな CdS ナノ粒子では、同じ粒径の CdSe ナノ粒子と比べてサブバンドギャップが小さく、バンド内遷移が制限されにくくなるためと考えられる。また、単純化された 1 次元モデルを利用した HHG の計算からも、サブバンドギャップの増大により高調波強度が減少する振る舞いを再現した。以上の結果から、固体における HHG において、バンド内遷移が重要な起源であることを明らかにした。

後半では、MIR パルス励起で生じる高調波強度に楕円偏光依存性があるグラフェンについて研究した。グラフェンにおける楕円偏光励起下での HHG 増大の起源に関して、ギャップレスなバンド構造によるものなのか、あるいはバンド内遷移とバンド間遷移の強い結合によるものなのか、様々な議論がなされている。我々は、THz 励起による高速な電子加熱によりバンド内の電子のエネルギー分布を制御した。そして、MIR 駆動時のバンド間遷移を操作し、楕円偏光励起におけるバンド内遷移とバンド間遷移の役割について研究した。THz 励起を行っていないグラフェンからは、5 次と 7 次の高調波が明確に観測され、THz 励起下では偶数次の高調波が発生し、奇数次の高調波強度の減少が観測された。電子加熱を行う THz パルスと HHG 用の MIR パルスの遅延時間を変化させた実験では、偶数次の高調波強度は THz 電場の時間波形に追従する応答を観測した。一方、奇数次の高調波強度は THz パルス照射後も減少が継続し、数ピコ秒の時定数で変化が起こることが分かった。偶数次の高調波の生成は、THz 電場パルス照射時のグラフェンの反転対称性の破れに起因している。そして、THz 照射後のピコ秒時間における奇数次の高調波強度の減少はホットな電子に起因していることを示唆している。THz 励起により加熱された電子は、フェルミ・ディラック分布に従い、ディラック点よりも高いエネルギー準位まで励起される。同じ電子温度で比較した場合、ディラック点に近く、低いエネルギー準位の電子占有率が高くなる。この条件下で MIR パルスを用いて電子励起した場合、パウリ・ブロッキングによるバンド間遷移の制限が HHG の減少を引き起こしたと考えられる。特に、HHG がより抑制される楕円偏光励起下では、より低次のバンド間遷移の結合が直線偏光励起に比べて支配的であることが分かった。電子温度を変化させた計算でも、高調波強度の減少と、楕円偏光励起下での高調波強度の増大が抑制される実験結果を再現する。以上の結果は、バンド内で分布操作されたホットな電子によるバンド間遷移の抑制によって高調波強度を制御できることを示している。

本論文では、固体 HHG の起源となるバンド内遷移とバンド間遷移について研究した。量子閉じ込め効果により電子準位が離散化した半導体ナノ粒子における HHG を観測し

て、固体特有のバンド内遷移の重要性を実験的に明らかにした。グラフェンからの HHG の実験では、THz パルスによる高速な電子温度の上昇によりバンド間遷移を操作し、HHG の超高速な制御が可能であることを示した。以上の研究から、ナノ構造体では、物質のサイズや外場によって電子状態を操作することができ、バンド内遷移およびバンド間遷移を変調し HHG の制御や新しい非線形効果の発現が期待される。

目次

第 1 章	序論	4
1.1	研究の背景.....	4
1.2	研究の目的.....	10
1.3	本論文の構成.....	10
第 2 章	試料特性と実験手法	12
2.1	半導体ナノ粒子.....	12
2.2	単層グラフェン.....	14
2.3	光パラメトリック増幅器.....	17
2.3.1	白色発生.....	19
2.3.2	位相整合条件.....	20
2.3.3	中赤外パルス幅測定.....	22
2.3.4	中赤外パルス出力評価.....	23
2.4	テラヘルツパルス発生.....	24
第 3 章	半導体ナノ粒子からの高次高調波発生	26
3.1	研究の背景.....	26
3.1.1	バンド内遷移.....	26
3.1.2	ナノ粒子からの高次高調波発生.....	28
3.1.3	本章の研究の目的.....	29
3.2	試料	29
3.2.1	合成方法.....	29
3.2.2	X線回折測定.....	32
3.2.3	TEM 画像	32
3.2.4	吸収測定.....	33
3.3	測定光学系.....	34
3.3.1	高次高調波測定.....	34

3.3.2	過渡吸収分光測定.....	35
3.4	実験結果と考察.....	37
3.4.1	高次高調波スペクトル.....	37
3.4.2	粒子サイズ依存性.....	38
3.4.3	可視励起過渡吸収分光測定.....	40
3.4.4	中赤外励起過渡吸収分光測定.....	42
3.4.5	サイズ依存性とバンド内遷移.....	43
3.4.6	励起キャリア密度に対する HHG 効率.....	47
3.4.7	励起光強度依存性.....	48
3.5	3 章の結論.....	49
第 4 章	テラヘルツパルス照射下での グラフェン高次高調波発生	50
4.1	研究の背景.....	50
4.1.1	固体高次高調波発生の楕円率依存性.....	50
4.1.2	テラヘルツパルスによる高調波変調.....	52
4.1.3	本章の研究の目的.....	53
4.2	試料と実験光学系.....	53
4.3	実験結果と考察.....	55
4.3.1	高次高調波スペクトル.....	55
4.3.2	遅延時間依存性.....	56
4.3.3	中赤外パルス偏光依存性.....	57
4.3.4	中赤外パルス楕円率依存性.....	58
4.3.5	テラヘルツパルス強度依存性.....	59
4.3.6	電子温度と高調波強度減少.....	60
4.3.7	中赤外パルス電場依存性.....	65
4.4	4 章の結論.....	66
第 5 章	本論文の結論	67

謝辭 70

参考文献 71

第1章 序論

1.1 研究の背景

近年、高出力レーザー技術の進歩により、物質に瞬時に強電場を印加できるようになり、従来では観測されなかったような非線形光学現象が観測されるようになった。そのうちの 하나가高次高調波発生[High-order harmonic generation (HHG)]である。HHG は、励起光の周波数の整数倍の光が生成される過程である。HHG は、1980 年代に原子ガスにおいて初めて観測され、従来の摂動論的な高調波の特性と異なり、非摂動論的な高次高調波であることが報告された [1,2]。気体からの HHG のメカニズムは、トンネルイオン化、励起光電場による自由電子の加速運動、再結合の過程からなる 3 ステップモデルを用いて説明される [3]。

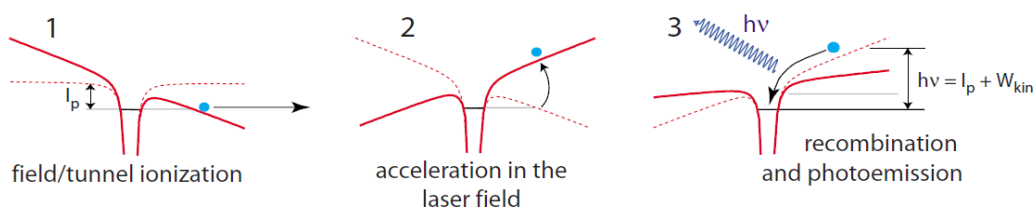


図 1 気体からの HHG メカニズムを説明する 3 ステップモデルの概略図。文献 [4]より転載。Copyright © 2008 The American Physical Society.

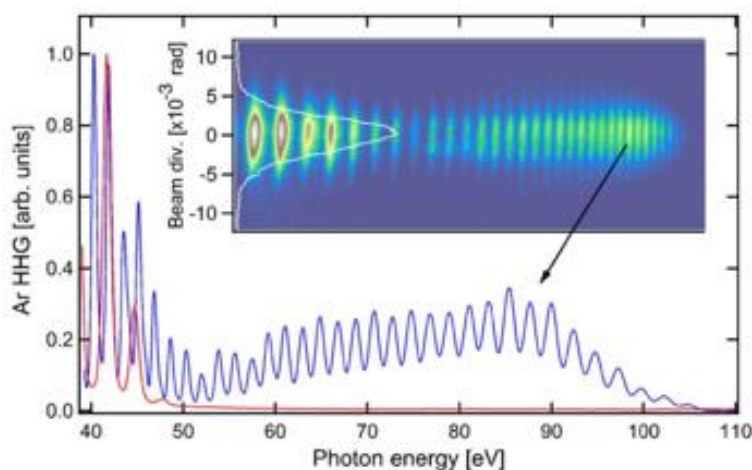


図 2 気体からの高次高調波スペクトル。文献 [5]から転載。Copyright © 2008 AIP Publishing.

図 2 に、Ar ガスから得られた典型的な高次高調波のスペクトルを示す。それぞれ 0.8 μm (赤線) と 1.4 μm (青線・内挿図) で励起されたスペクトルである。スペクトルは奇数次の高調波で構成される。特に 1.4 μm の励起では、50 eV~90 eV まで高調波の次数が上がっても強度が一定である (やや増加している) プラトーと呼ばれる領域があり、90 eV のカットオフエネルギーを境に高調波が減少する構造を持つ。このカットオフエネルギーは 3 ステップモデルから $I_p + 3.17U_p$ と記述される。ここで、 I_p はイオン化ポテンシャルであり、 $U_p = e^2 E_0^2 \lambda^2 / 16\pi^2 mc^2$ はポンドロモーティブエネルギーである。 E_0 と λ は励起光のピーク電場強度と励起波長であり、 e と m はそれぞれ電子の電荷と質量である。 U_p は励起波長が長くなると大きくなることから、1.4 μm 励起では 0.8 μm 励起よりカットオフエネルギーが高エネルギーに存在する図 2 の傾向を定性的に再現する。

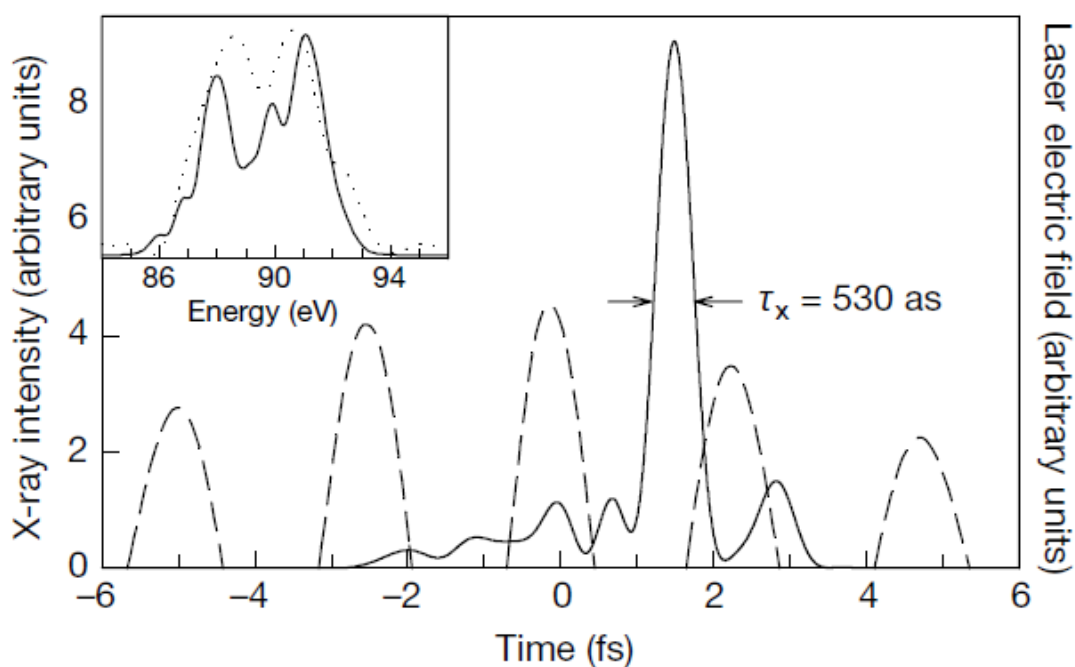


図 3 単独アト秒パルスの強度の時間波形。文献 [6] から転載。Copyright © 2001 Macmillan Magazines Ltd.

気体からの HHG に関して、様々な応用に向けた研究が行われている。そのうちのひとつであるアト秒パルス発生 [6-8] は、2023 年のノーベル物理学賞を受賞した。図 3 に Ne ガスから発生したアト秒パルスの強度の時間波形を示す (実線)。530 as のアト秒パルスとその前後にサテライトパルスが存在することが分かる。破線は励起光の電場、内挿図は

アト秒パルススペクトルを示す。その他にも、気体からの HHG は分子軌道のプローブ [9,10]、アト秒の過渡吸収実験 [11] などアト秒科学の基礎を形成した。気体からの高次高調波は実験室でも発生させることが可能になったが、気体と光との相互作用のためには十分な長さが必要で、巨大なガスセルが必要となる。

原子が密であり、電場で駆動される電子の密度が高い固体では、気体に比べ高効率な HHG が予想され、高調波発生装置のコンパクト化が期待される。近年、HHG は強力な中赤外 (MIR) パルスによって励起されたバルク結晶でも観測されるようになった [12,13]。固体のバンドギャップに対して十分に小さな光子エネルギーを持つ励起光を用いることで、過剰なキャリア励起を抑制しながら物質に強電場を印加することが可能である。図 4 に、S. Ghimire らが行った ZnO 結晶からの HHG 実験で観測されたスペクトルを示す。

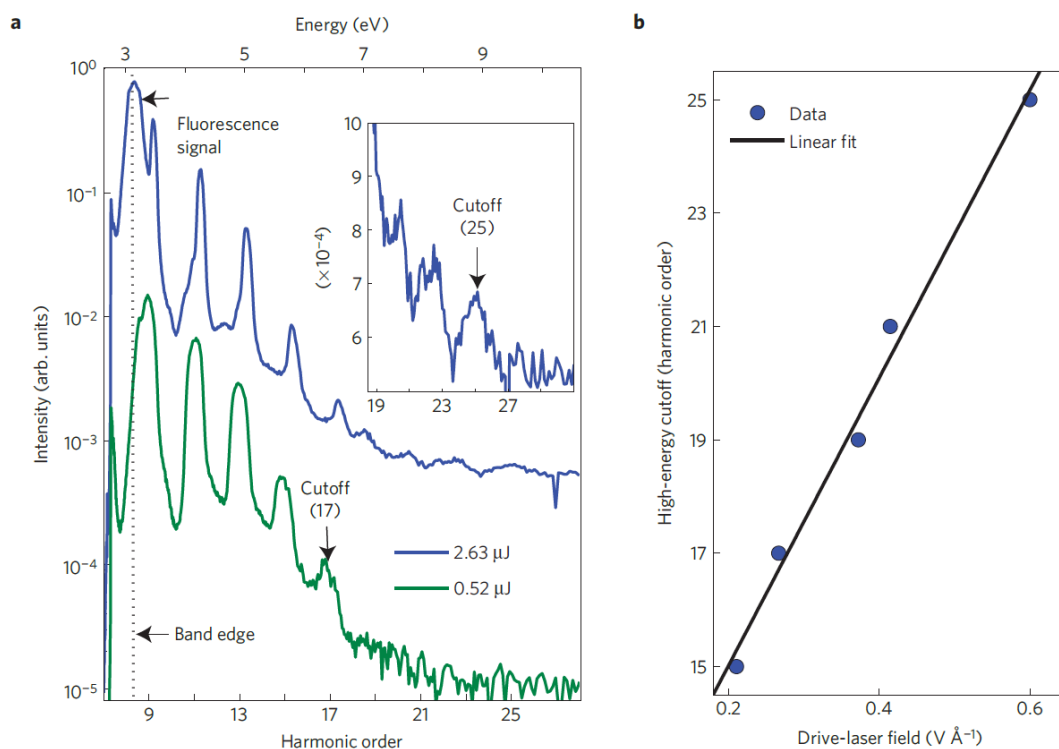


図 4 a. ZnO からの 2 つの励起波長による代表的な高調波スペクトル。0.52 μJ の励起では 17 次高調波までが観測され (緑線)、2.63 μJ の励起では 25 次までの高次高調波が観測された (青線)。矢印はカットオフを示す。バンドギャップは 3.2 eV 付近である。b. 励起電場強度に対するカットオフエネルギーの値とそのフィッティング。文献 [13] から転載。

Copyright © 2010 Springer Nature Limited.

実験は 500 μm 厚の ZnO 結晶を最大ピーク強度で約 5 TW/cm^2 、1 kHz で励起したものである。0.52 μJ の励起では 17 次高調波までが観測され（緑線）、2.63 μJ の励起では 25 次までの高次高調波が観測された（青線）。矢印はカットオフを示す。カットオフエネルギーは、3 ステップモデルから予想されるピーク電場強度への 2 次の依存性とは対照的に、ピーク電場強度に対して線形の依存性を示す。従来の気体からの HHG メカニズムでは固体からの高次高調波を説明できないことが明らかになった。

その後、固体からの HHG として、層状半導体 [14] からグラフェン [15] などの新しい物質まで、様々な物質から HHG が起こることが示され [12–14, 16–19]、気体とは異なる振る舞いが観測された。先述のカットオフエネルギーの線形な励起強度依存性に加えて、複数のプラトー領域 [19]、楕円偏光励起での高調波強度の増大 [15, 20–23]、励起光の偏光角度依存性 [14, 16–18, 24–28] などが挙げられる。これらは固体の周期性を反映した振る舞いであることが考えられ、ブロッホの定理に基づいた理論によって発生メカニズムが計算されるようになった [29–31]。下記で紹介する通り、バンド間遷移とバンド内遷移が固体からの HHG に寄与していることが示されているが、そのメカニズムは十分に理解されていない。

高次高調波の起源は、外場により物質中を運動する電子由来の非線形電流である。そこで、固体中の高次高調波の発生メカニズムを議論するために、まず、 k 空間上の電子のダイナミクスについて考える。これは、2 バンドモデルの一般化された半導体ブロッホ方程式 [Semiconductor Bloch equation (SBE)] を用いて記述される [30]。

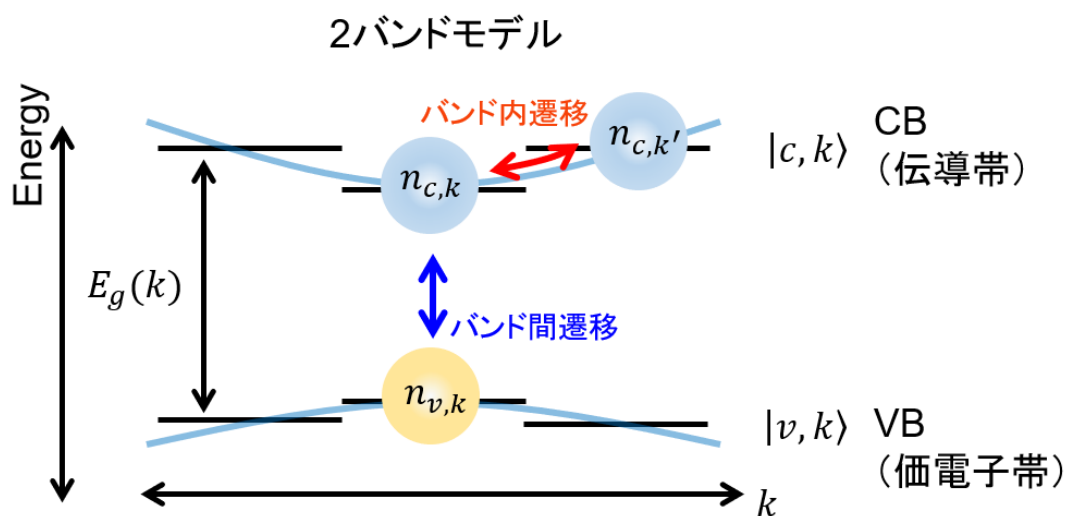


図 5 半導体の電子バンドの波数 k における占有数 $n_{b,k}$ と電子遷移の概略図。

図 5 に 2 バンドの半導体における占有数 $n_{b,k}$ と電子遷移の概略図を示す。ここで、 b はバンドのラベルで $b = c$ が伝導帯、 $b = v$ が価電子帯に対応する。バンドを各 k 点での 2 準位系の集合とみなすことで、半導体における非線形電流を議論する。非線形電流に関与するバンド間分極 s_k と各状態の占有数 $n_{b,k}$ は外部電場 $E(t)$ の下で次のような時間発展を示す [30]。

$$i\hbar \frac{\partial s_k}{\partial t} = \left(\varepsilon_{c,k} + \varepsilon_{v,k} - i \frac{\hbar}{T_2} \right) s_k - (1 - n_{c,k} - n_{v,k}) d_k E(t) + ieE(t) \cdot \nabla_k s_k \quad (1)$$

$$\hbar \frac{\partial n_{b,k}}{\partial t} = -2\text{Im}[d_k E(t) s_k^*] + eE(t) \cdot \nabla_k n_k \quad (2)$$

ここで、 $\varepsilon_{b,k}$ は電子の一粒エネルギー、 T_2 は分極の緩和時間、 d_k は遷移ダイポールモーメントを示す。式2の前半の $d_k E(t)$ に比例する項はバンド間遷移 (Interband transition) を示し、後半の $E(t) \cdot \nabla_k$ に比例する項はバンド内遷移 (Intraband transition) を示す。なお、ここでは長さゲージ (Length gauge) を採用している。2 準位系ではバンド間遷移のみを扱い、バンド内での移流項であるバンド内遷移は固体固有の項である。バンド間遷移された電子が外場を受けて k 空間内を運動するとき、バンド内遷移の項を変形して、以下の関係が成り立つ。

$$\frac{d}{dt} k(t) = -\frac{e}{\hbar} E(t) \quad (3)$$

従来の線形光学においては、外場による波数 k の変化は小さく、無視されることがあった。しかしながら、固体からの HHG が観測されるようなバンドギャップに対して十分に小さな光子エネルギーを持ち (長波長、長周期) 強電場な光による励起下では、式3からバンド内遷移が重要な役割を果たすと考えられる。

高次高調波の発生源である非線形電流は分極由来のバンド間電流 $J_{\text{inter}}(t)$ と電子の運動から発生するバンド内電流 $J_{\text{intra}}(t)$ の足し合わせで記述される。それぞれの電流成分は下記の通りに書ける。

$$J_{\text{inter}} = \frac{d}{dt} \int_{BZ} [d_k s_k(t) + \text{c. c.}] dk \quad (4)$$

$$J_{\text{intra}} = \sum_{b=c,v} \int_{\text{BZ}} e v_{b,k} n_{b,k}(t) dk \quad (5)$$

ここで、 $v_{b,k}$ は群速度であり、エネルギー分散 $\varepsilon_{b,k}$ を用いて、下記のように表される。

$$v_{b,k} = \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon_{b,k}}{dk} \quad (6)$$

高次高調波のスペクトルは、式 4・5 で示される電流成分をフーリエ変換することで得られる。バンド間およびバンド内電流は、直接的に、また分極 s_k を介する形で電子状態の占有率 $n_{b,k}$ に依存している。占有率 $n_{b,k}$ の起源であるバンド間およびバンド内遷移を詳しく調べることで、HHG メカニズムを深く理解することに繋がる。

バンド間およびバンド内遷移の HHG に対する寄与については、理論的に研究が行われている。D. Golde らは、単純化された一次元 GaAs 量子ワイヤーを仮定して、上記の一般化 SBE と同じく 2 バンド近似で HHG を計算した (図 6) [30]。

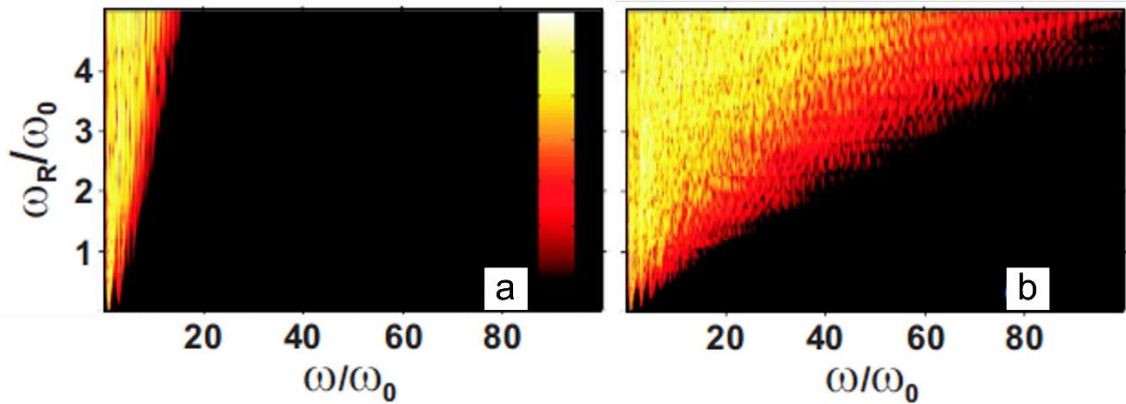


図 6 GaAs 量子ワイヤーにおける HHG の励起強度依存性。横軸の ω は HHG の周波数、縦軸の ω_R はピークラビ周波数で励起強度に対応する。また、 ω_0 は励起光周波数である。a はバンド間遷移のみ存在する状況での HHG を示し、b はバンド内・間遷移ともに存在する状況での HHG を示す。文献 [30]より転載。Copyright © 2008 The American Physical Society.

図 6 ではバンド内遷移が無い場合 (a) とある場合 (b) での HHG スペクトルを比較している。縦軸はラビ周波数であり、励起光強度に対応している。横軸は発生した HHG の周波数に対応する。励起光強度が強くなるにつれて、高次の高調波が発生していることを

示している。また、バンド内遷移ありの計算では、より高次の高調波が発生することが分かる。このように、この理論計算からは HHG におけるバンド内遷移の重要性が分かる。しかし、実験的にその重要性を切り分けた研究は行われていない。

1.2 研究の目的

研究の背景で述べたように、固体から高次高調波のこれまでの研究では、その発生過程において、固体固有のバンド内遷移の重要性が指摘されながら、実験的にその寄与を明らかにした研究は行われていない。効率的な固体高次高調波の発生に向けて、バンド内遷移およびバンド間遷移の役割を明らかにし、HHG メカニズムの理解を深めることは重要である。本研究では、固体 HHG におけるバンド内遷移の寄与を実験的に明らかにすることを目的とし、ナノ構造物質である半導体ナノ粒子とグラフェンを試料として用い、それらから HHG を研究した。半導体ナノ粒子は、量子閉じ込め効果により電子準位が離散化し、準位間のエネルギーギャップ（サブバンドギャップ）が粒径の減少とともに増大し、バンド内遷移の抑制が期待される。ナノ粒子からの HHG の粒径依存性を明らかにすることで、HHG におけるバンド内遷移の寄与を直接的に明らかにした。楕円偏光励起で HHG が増大する固体の一つであるグラフェンでは、バンド内遷移とバンド間遷移の結合がその増大の起源として議論されている。ホットな電子を励起し、バンド間遷移を高速に制御することができるテラヘルツ (THz) パルスを用いて、電子遷移の結合を介して、HHG の制御を目指した。

1.3 本論文の構成

本論文の構成は次の通りである。

第 1 章では固体からの HHG における研究背景と今回の研究の目的を述べた。

第 2 章では実験で使用したナノ構造物質（ナノ粒子・グラフェン）の特性について述べる。さらに、HHG の励起 MIR パルスの発生に使用した自作の光パラメトリック増幅器 (OPA) について紹介する。また、第 4 章で使用した THz ポンプパルスの発生方法についても説明する。

第 3 章では、半導体ナノ粒子からの HHG の実験結果について論じる。量子閉じ込め効果により制限されるバンド内遷移と HHG やその発生源である非線形励起キャリア密度の関係をナノ粒子の直径依存性から議論する。また、単純化された一次元モデルから、離散化した電子準位と HHG や励起キャリア密度のサイズ依存性との関係を議論する。

第4章では、ポンプ・プローブ技術により、THzパルスによりバンド内の電子のエネルギー分布を変調したグラフェンからの HHG を議論する。エネルギー準位における状態の占有率と HHG との関係を議論し、バンド間遷移が HHG 効率に与える影響を議論した。

第5章では本研究から得られた結論と今後の展望を述べる。

第2章 試料特性と実験手法

本章では、第3章と第4章で用いた試料（半導体ナノ粒子・グラフェン）の基本特性を示し、また使用中赤外光や THz 光の発生原理についてまとめる。実際に実験に使用した実験セットアップは、実験結果と比較するためにそれぞれの章で説明する。

2.1 半導体ナノ粒子

近年の半導体合成技術の進歩により、量子ドットといった閉じ込め効果が発現するサイズの構造を作製することが可能になった。物質のサイズをナノメートルオーダーまで小さくすると、キャリアが閉じ込められ、エネルギー準位が離散化する [32]。特に、三次元的な閉じ込め効果を受ける量子ドットの状態密度はデルタ関数で表され、完全に離散的になる [33,34]。また、基底状態のエネルギーがバルクのバンドギャップと比べて大きくなり、粒子サイズが小さくなるに従いその増加量が大きくなることが知られている。

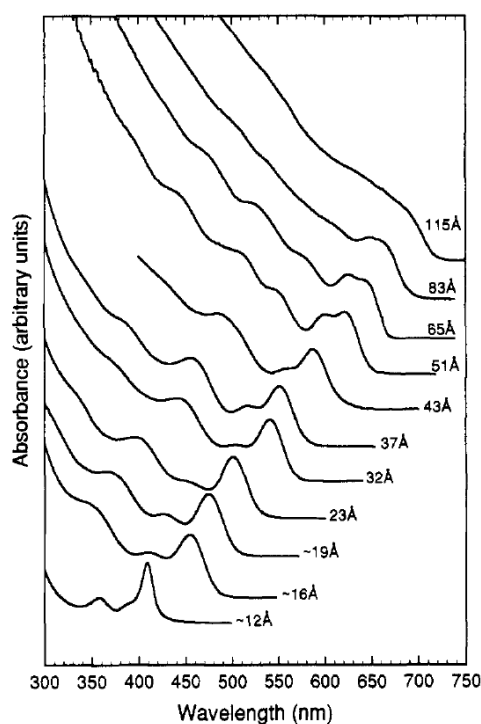


図7 ホットインジェクション法によって合成された CdSe ナノ粒子からの吸収スペクトル。粒子サイズが小さくなるにつれて離散準位に対応するピークが現れる。文献 [35]より転載。Copyright © 1993 American Chemical Society.

半導体ナノ粒子は量子ドットの代表的な物質として最も研究が行われてきた。半導体ナノ粒子は直径数ナノの微結晶であり、その表面を有機配位子（リガンド）で覆われており、安定性の向上と溶媒への分散性が確保されている。まず初めに CdS コロイドナノ粒子における閉じ込め効果が報告された [36]。この報告以降、ナノ粒子の作製技術は大きく発展し、特に当初の不均一なナノ粒子のサイズ分散がホットインジェクション法の開発により大きく改善した [35]。図 7 に示すように、離散的な吸収スペクトルが分かるほど高品質な試料を作製可能になった。

量子閉じ込め効果による電子準位の離散化は次のように考えられる。

簡単のため、1次元の x 方向のみの閉じ込めを考える。半導体ナノ粒子中の電子は粒子サイズ d の井戸型ポテンシャル $V(x)$ を受けていると考える。そのとき、ハミルトニアンは次のように表される。

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x) \quad (7)$$

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq d \\ \infty & x < 0, x > d \end{cases} \quad (8)$$

ここで、 m は有効質量である。このハミルトニアンに基づいてシュレディンガー方程式を解くと、電子の運動量 k とエネルギー ϵ について以下の関係が成り立つ。

$$k = \frac{\pi}{d}n \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (9)$$

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2md^2} \quad (10)$$

バルクの場合、 d は無限大とみなせるので連続的な電子状態をとるが、閉じ込め効果を受けた電子は離散的な波数 k_n やエネルギー ϵ_n を取る。また、電子準位間のエネルギー差（サブバンドギャップエネルギー） $\epsilon_{n+1} - \epsilon_n$ を考えると、

$$\epsilon_{n+1} - \epsilon_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 (2n + 1)}{2md^2} \quad (11)$$

となる。サブバンドギャップエネルギーは、粒径 d が小さくなるにつれ大きくなり、有効質量に反比例する。

2.2 単層グラフェン

グラフェンは、炭素原子がハニカム格子に配列した単原子層物質である (図 8)。その同素体は、常温での高い電子移動度 [37]・機械強度 [38]・熱伝導度 [39,40]などの多くの優れた特性を持っており、精力的に研究がなされている。単層グラフェンが剥離可能であることが実験的に示されて以来 [41]、様々な方法でグラフェンが作製されてきた。スコッチテープでグラファイト結晶から剥離を繰り返す剥離法は簡便に良質なグラフェンが得られる一方で、得られる面積が少ない。一方で、化学気相蒸着 [Chemical vapor deposition (CVD)]法では金属基板に対して直接的にグラフェンを成長させることが可能で、大面積の試料を得ることができる [42]。さらに、絶縁性の基板に対して直接転写することも可能であり [43]、これはスペクトルが近赤外～可視域である HHG を透過配置で測定することに有利である。また、電界効果トランジスタ [Field effect transistor (FET)]構造を作製し、グラフェンにゲート電圧をかけることによって、化学ポテンシャルを変化させることも可能である。

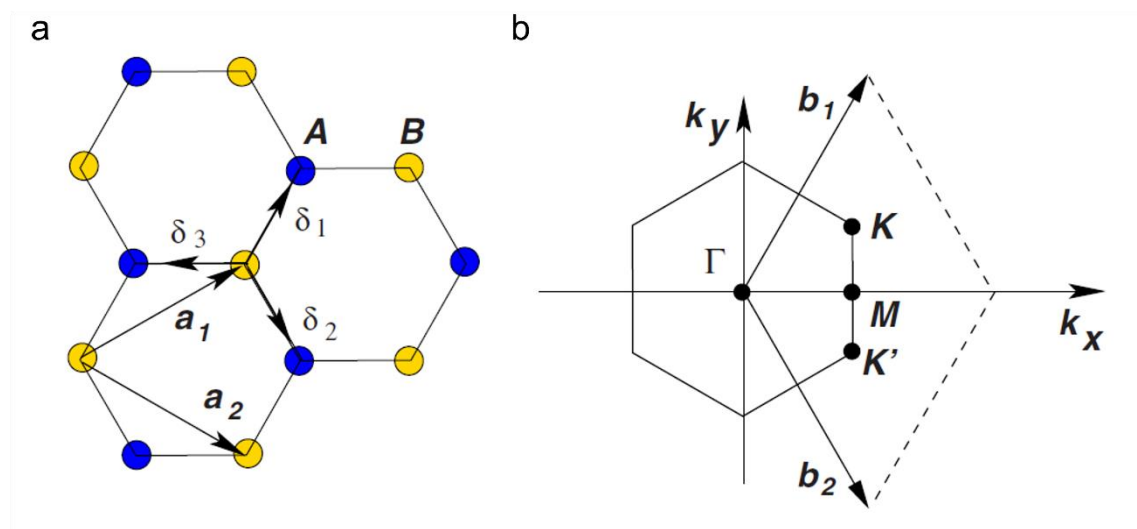


図 8 a. グラフェンのハニカム格子。 a_1 と a_2 は基本格子ベクトルで、 δ_1 と δ_2 と δ_3 は最近接ベクトル。 b. グラフェンのブリルアンゾーン。 b_1 と b_2 は逆格子ベクトルの基底。文献 [44]より転載。 Copyright © 2009 The American Physical Society.

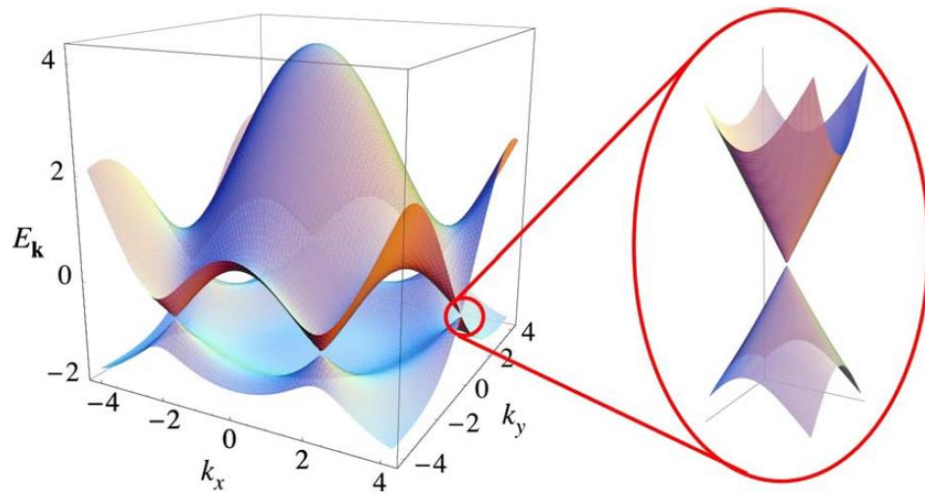


図 9 ハニカム格子における電子分散。(左図) -0.5 eV から 2.7 eV の範囲におけるエネルギースペクトル。(右図) ディラック点に近いエネルギーバンドの拡大図。文献 [44] より転載。Copyright © 2009 The American Physical Society.

グラフェンにおける重要な特徴の一つは、グラフェンのバンド構造がブリルアンゾーンの K 点付近でゼロギャップかつ線形な分散を持ち、低エネルギー励起された電子が質量を持たないディラックフェルミオンとして振る舞うことである (図 9)。グラフェンにおけるバンド内遷移は、ディラック点でのバンド分散の傾きの符号反転から、非線形な成分を含むことが予想され、高効率な HHG が期待される。

近赤外光などの光子エネルギーの大きな励起光を用いると、ディラック点とは関係のない高エネルギーな領域で電子の運動が起こってしまう。そこで、吉川氏らは中赤外 (MIR) 光でグラフェンを励起することにより、グラフェンからの HHG を観測した。そして、その発生メカニズムがグラフェンの持つゼロギャップ性であることを励起光楕円率依存性から示した。

さらに、グラフェンからの HHG とバンド内遷移・バンド間遷移との関係が、グラフェンの化学ポテンシャルを変調する実験からも研究されている [45]。S. Cha はゲート電圧によりグラフェンの化学ポテンシャルを変化させることで、グラフェン HHG におけるバンド間遷移を重要性を示した。そして、観測された高調波の偏光が励起偏光に対して回転することを観測し、計算結果を比べることで、バンド間遷移とバンド内遷移の結合由来の HHG が重要であることを示した (図 10)。

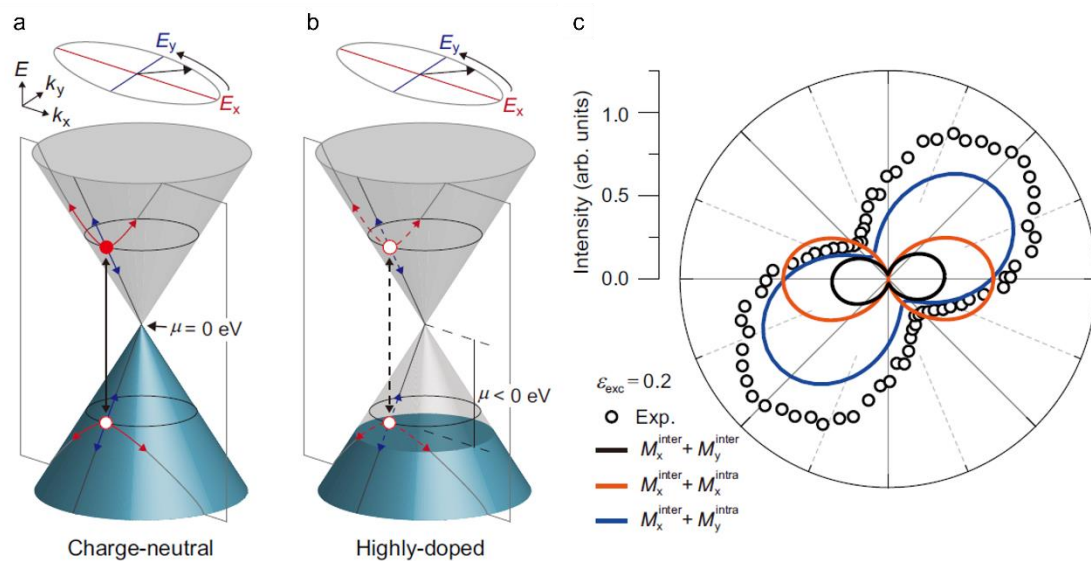


図 10 a, b. 運動量空間における化学ポテンシャル依存のグラフェン HHG 過程の模式図。電氣的に中性の場合(a)、バンド間遷移で励起された電子がバンド内遷移で駆動される。正孔がドーピングされている場合(b)、図示されたバンド間遷移はパウリ・ブロッッキングで禁止され、その後のバンド内遷移も発生しない。c. 励起光楕円率 0.2 における 5 次高調波の偏光。黒、オレンジ、青の実線は、それぞれの遷移の結合由来の計算された 5 次高調波の偏光を示す。黒丸は実験結果を示す。文献 [45]より転載。Copyright © 2022, The Authors. Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International license (CC BY 4.0).

また、THz 領域の励起でのグラフェンからの HHG も観測された [46] (図 11)。しかしその発生メカニズムはディラック点周辺でのバンド内遷移によるものではなく、ホットな電子のコヒーレントな振動であると説明されている。グラフェンはその線形なバンド構造から、電子-電子散乱が 10 フェムト秒のスケールと高速に起こることが THz ポンプ・近赤外プローブ実験により示されている [47]。ピコ秒スケールの THz 電場で発生するバンド内遷移は、高速な散乱によりすぐに緩和されてしまう。この散乱時間と励起電場の周期の関係が THz 励起と MIR 励起で HHG メカニズムを分ける要因になっていると考えられる。

同じディラック電子系である Cd_3As_2 から THz 高調波が観測された [48]。 Cd_3As_2 は電子の散乱時間が室温で 145 fs とグラフェンと比べて長く、THz 電場由来のバンド内遷移が緩和されにくいことが期待される。実際に、高調波の起源がディラック電子のバンド内遷移によるものであると確かめられた。

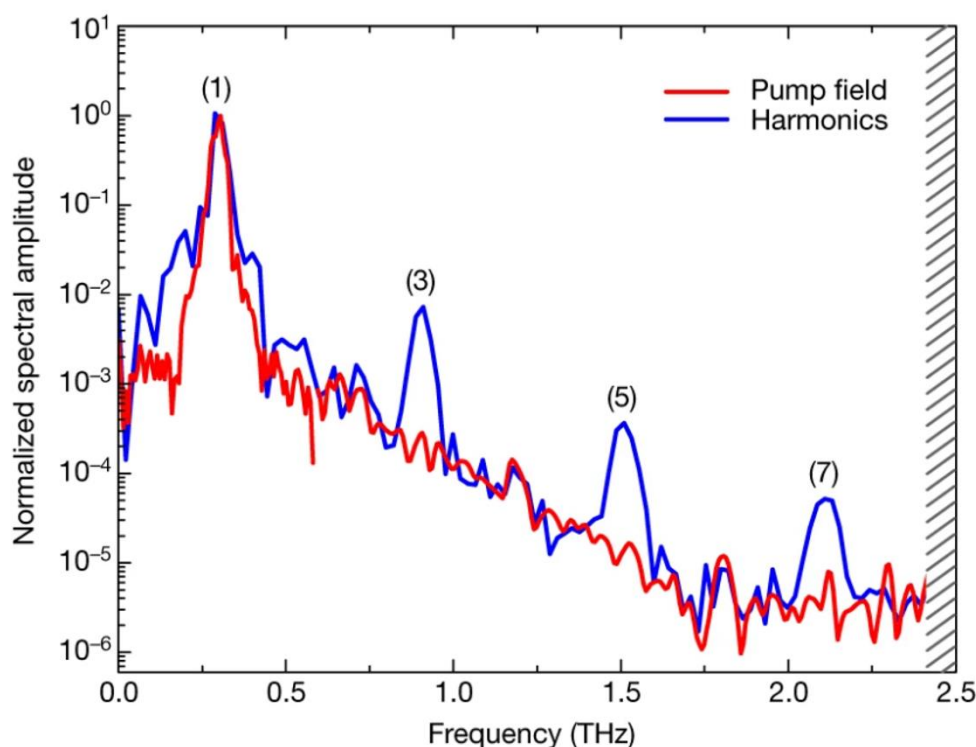


図 11 励起光周波数 0.3 THz、ピーク電場強度 85 kV/cm の THz 励起でのグラフェン HHG スペクトル（青線）。3 次、5 次、7 次の高調波が観測されている。赤線は励起 THz 光のスペクトル。斜線部分は検出器のカットオフを表す。文献 [46] より転載。Copyright © 2018 Springer Nature Limited.

2.3 光パラメトリック増幅器

MIR 励起の過渡吸収分光測定を行う際に、MIR パルスとは別に安定なプローブ用の白色光を用意する必要がある。強度の安定している Yb:KGW フェムト秒レーザー光源 (PHAROS, Light Conversion) (中心波長 1033 nm, パルス幅 180 fs, パルスエネルギー 2 mJ, 繰り返し周波数 1 kHz) をベースとした光パラメトリック増幅器[Optical parametric amplifier (OPA)]を作製することで、安定なプローブ用白色光と HHG 測定時と同等の強度の MIR パルスを同時に試料に照射することが可能になった。(プローブ用白色光の発生は第 3 章で記述する。) シードパルス生成のために、まず Yb:KGW チャープパルス増幅器の出力を熔融石英 (FS) プレートでスペクトル幅を広げ、次にこれらのパルスをパルス内差周波発生[Difference frequency generation (DFG)]に用いた。さらに、得られた MIR シードパルスを KTiOAsO₄ (KTA) 結晶ベースの OPA で増幅した。出力パルスの中心波長

は 2.8~3.5 μm に調整でき、100 $\mu\text{J/pulse}$ 程度の高いパルスエネルギーが得られることを確認した。

図 12 に自作の OPA システムのセットアップを示す。Yb:KGW レーザーからの出力を、まずビームスプリッター (BS) によって 2 つのビームに分割した (BS 比 9:1)。繰り返し周波数は、BS の前にあるパルスピッカー (ポッケルスセル) を用いて変更した。パルスエネルギーが 0.2 mJ の弱い方のビームを MIR シード生成に使った。もう一方のビームは、弱ビーム (0.18 mJ) と強ビーム (1.62 mJ) に分割し、それぞれ 2 段 OPA の 1 段目と 2 段目のポンプパルスに使用した。この多段 OPA は、1 段のみによるパルス生成に比べて、結晶内で発生するチャープを補正できるなどの利点がある [49,50]。

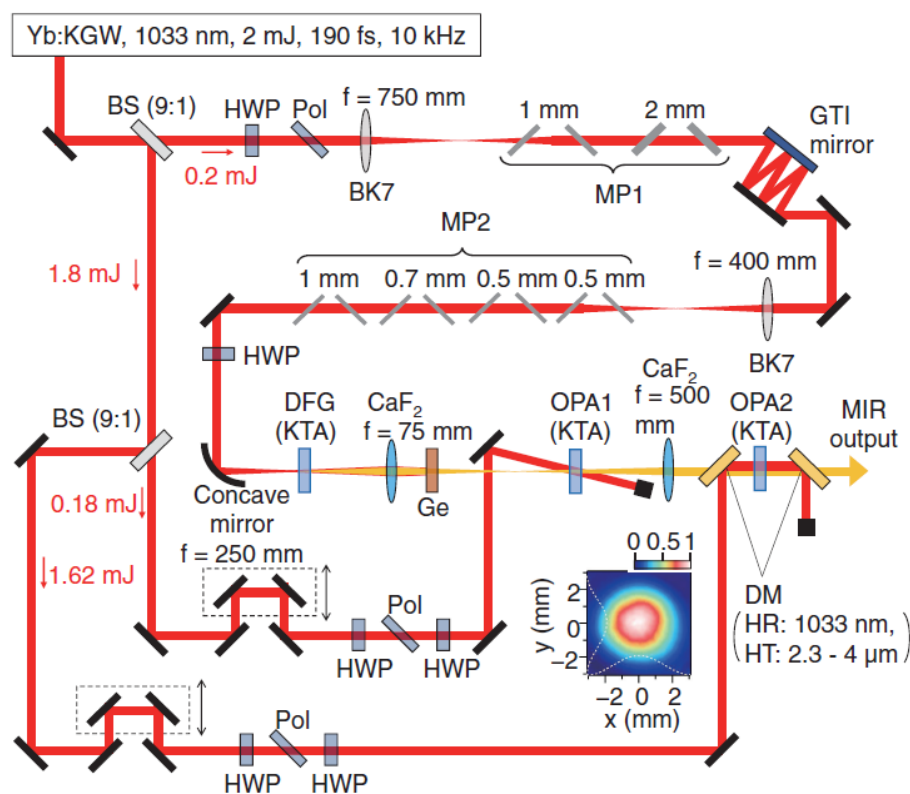


図 12 MIR 光源のセットアップ。BS : ビームスプリッター、HWP : 半波長板、Pol : 偏光板、MP1・MP2 : マルチプレート圧縮ステージ 1・2、DFG : 差周波発生、OPA1・OPA2 : 光パラメトリック増幅ステージ 1・2、DM : ダイクロイックミラー、HR : 高反射波長域、HT : 高透過波長域。挿入図は、繰り返し周波数 10 kHz における MIR パルスのビームプロファイル。文献 [51]より転載。Copyright © 2021 Optical Society of America under the terms of the OSA Open Access Publishing Agreement.

2.3.1 白色発生

MIR シード生成のため、0.2 mJ (200 μ J) のパルスを用いてマルチプレートパルス圧縮 (MP1) の前段でレンズ ($f = 750$ mm) により集光した。ここで、FS 板の光学的損傷を避けるため、パルスエネルギーを 170 μ J に調節した。MP1 は、板厚の異なる 2 組の FS プレート (1 mm と 2 mm) で構成されている。パルスのスペクトル帯域幅は、MP1 によって自己位相変調により広がっている。表面反射によるエネルギー損失を避けるために、ブリュースター角で FS プレートを整列させ、角度を反転させたプレートと対で使用することで収差と色分散を最小限に抑えた。Gires-Tournois 干渉計 (GTI) ミラーで 3 回反射させることによって分散を補正し、マルチプレートパルス圧縮 (MP2) の第 2 段階で効率的にスペクトル幅を広げるためにパルス幅を圧縮した。得られた圧縮パルスは、MP2 の前にあるレンズ ($f = 400$ mm) で集光した。MP2 は、厚さ 0.5 mm、0.5 mm、0.7 mm、1 mm の 4 組の FS プレートで構成されている。図 13 に MP1 前のスペクトル (黒線) と MP2 前のスペクトル (青線) と MP2 後のスペクトル (赤線) を示す。各スペクトルの短波長領域 (700-1100 nm) と長波長領域 (1100-1350 nm) は、2 台の分光器 (AFBR-S20M2WV、Broadcom 社製・NIR-QUEST 512-2.5、Ocean Optics 社製) で別々に測定した。MP2 の後、パルスは 140 μ J のエネルギーを持ち、波長領域 800-1200 nm で有意なスペクトル強度を示した。

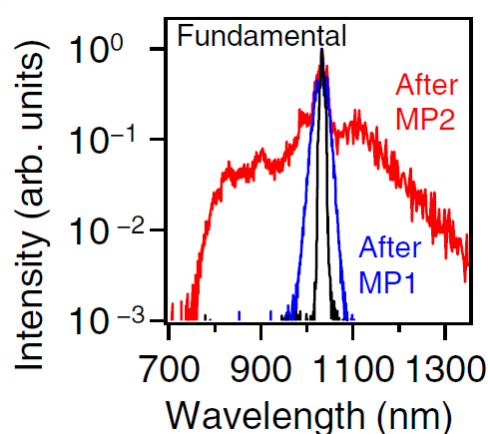


図 13 MP1 と MP2 の前後の基本波のスペクトル。スペクトルはピーク強度で規格化されている。文献 [51]より転載。Copyright © 2021 Optical Society of America under the terms of the OSA Open Access Publishing Agreement.

2.3.2 位相整合条件

2.3.1 でスペクトルが広げられたシード光を KTA 結晶に照射してパルス内 DFG により MIR パルスを発生させる。また、発生した MIR パルスに対して 1033 nm のポンプ光で光パラメトリック増幅 (OPA) により増幅する。そのため、KTA 結晶における位相整合条件を計算する必要がある。

DFG・OPA におけるエネルギー保存条件と位相整合の条件は下記の通りである [52]。

$$\omega_p = \omega_s + \omega_i \quad (12)$$

$$\mathbf{k}_p = \mathbf{k}_s + \mathbf{k}_i \quad (13)$$

ここで、 $\omega_p, \omega_s, \omega_i$ はポンプ, シグナル, アイドラー光に対する角周波数であり、 $\mathbf{k}_p, \mathbf{k}_s, \mathbf{k}_i$ はそれぞれの光に対する波数ベクトルである。式12,13が満たされるように、結晶軸の向き、入射光の偏光方向を決定する。位相整合条件を計算するため、

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}_p - \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i \quad (14)$$

を定義しておく。

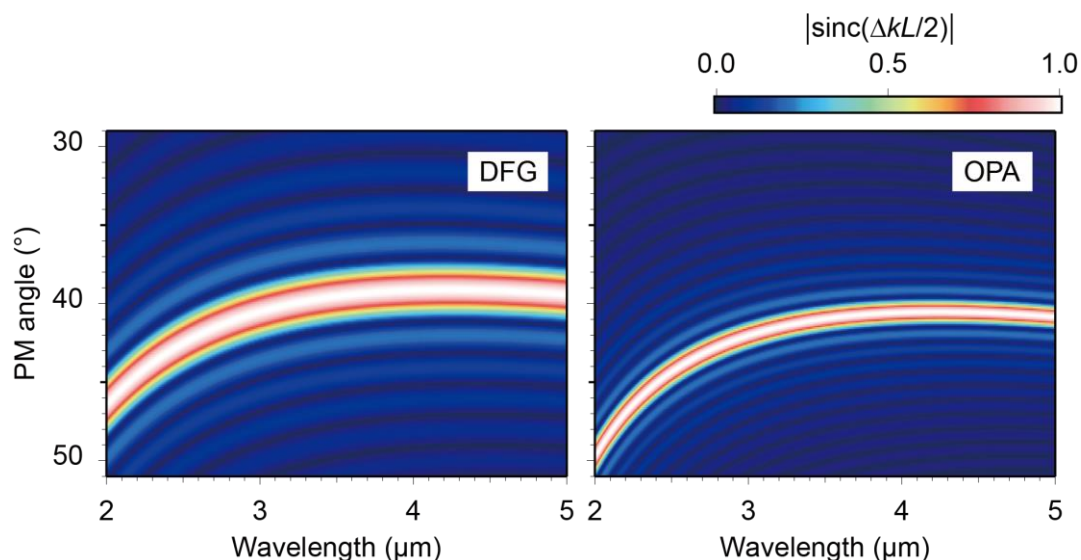


図 14 DFG (左図) と OPA (右図) における KTA 結晶の位相整合条件。位相整合関数 $|\text{sinc}(\Delta kL/2)|$ を位相整合角と MIR 波長の関数として示す。

図 14 に、式12,13から導かれる LGS 結晶における DFG、OPA での位相整合関数 $|\text{sinc}(\Delta kL/2)|$ を位相整合角と MIR パルスの波長の関数で示した。ここで、 L はポンプ、シグナル、アイドラー光の相互作用長である。ただし、屈折率の値は文献 [53] を参照した。図から、発生させたい MIR パルスの波長に対応する位相整合角を知ることができる。これらから、DFG においては、

$$3000.0(o) + 1186.0(e) = 850.0(o) \quad (15)$$

$$\theta = 40.4 \text{ deg} \quad (16)$$

$$\phi = 0.0 \text{ deg} \quad (17)$$

と決定し、OPA においては、

$$3000.0(o) + 1575.5(e) = 1033.0(o) \quad (18)$$

$$\theta = 42.0 \text{ deg} \quad (19)$$

$$\phi = 0.0 \text{ deg} \quad (20)$$

と位相整合条件を決定した。ただし、(e)は異常光線、(o)は常光線を示し、 θ 、 ϕ は入力光に対する結晶の角度を示す。ここから、DFG、OPA ともに θ 、 ϕ がそれぞれ 41 deg, 0 deg の KTA 結晶を用意し、XZ 面内で結晶を回転させることで発生させる MIR パルスの波長を設定した。

2.3.1 でスペクトル幅を広げたシード光の偏光を半波長板で回転させ、凹面鏡で 2 mm 厚の KTA 結晶に集光した ($f = 250 \text{ mm}$)。KTA 結晶内のパルス内 DFG (例えば 800 nm (o) から 1070 nm (e) を差し引いた 3200 nm (o)) により、3000 nm 以上の長波長な MIR パルスが得られた。その後、パルスは Ge プレートを通り、MIR シードパルスの波長領域 3000-3500 nm を選択的に透過させた。得られた MIR シードパルスは、2 段の KTA ベース OPA (1033 nm (o) \rightarrow 1460-1640 nm (e) + 2800-3500 nm (o)) によって増幅された。第 1 段と第 2 段の OPA (それぞれ OPA1 と OPA2) には、それぞれ厚さ 3 mm と 4 mm の KTA 結晶を用いた。シードパルスの集光に用いたレンズの焦点距離は、それぞれ $f = 75 \text{ mm}$ と 500 mm であった。OPA2 用のポンプパルスを、1033 nm で高反射率かつ MIR 領域で高透過率のダイクロイックミラー (DM) を用いてシードパルスと同軸に入射し、生成された MIR 出力パルスを別の DM を用いて OPA2 後のポンプパルスから分離した。同軸 OPA により、ガウシアン状のビームが得られた。図 12 の挿入図中の白い破線は、水平方向 (x)

と垂直方向 (y) のビームプロファイルを示している。これらのプロファイルの $1/e$ 強度で定義されるビーム径のアスペクト比 (σ_x/σ_y) は、10 kHz で 1.05 ± 0.02 である (1 kHz でもほぼ同じ結果が得られた)。

2.3.3 中赤外パルス幅測定

ここでは、パルス幅を測定するための周波数分解光ゲート法[Frequency-resolved optical gating (FROG)] [54]について説明する。図 15 にその実験配置を示す。パルスを 2 つに分割し、一方を他方に対して可変的に遅延させ、2 次高調波発生 (SHG) 結晶のような瞬時に応答する非線形光学媒質中で 2 つのパルスを空間的にオーバーラップさせる。SHG 結晶は、入力光の 2 倍の周波数で、2 つの入力パルスの強度の積に比例する強度の光を生成する。パルスが時間的に重ならないと 2 次高調波強度は生じないため、この SHG 信号は入力パルスのパルス幅を反映した応答を示す。従来の自己相関法では、SHG 信号の強度のみを測定し、パルス形状を仮定することによってパルス幅を決定していた。一方で、FROG 法では SHG 信号の遅延時間 τ 依存性をスペクトル分解しながら測定する。測定される信号 I_{FROG} は、光パルスの電場 $E(t)$ と分割した参照光 $E(t - \tau)$ を用いることによって次のように表される。

$$I_{FROG}(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E(t)E(t - \tau) \exp(-i\omega t) dt \right|^2 \quad (21)$$

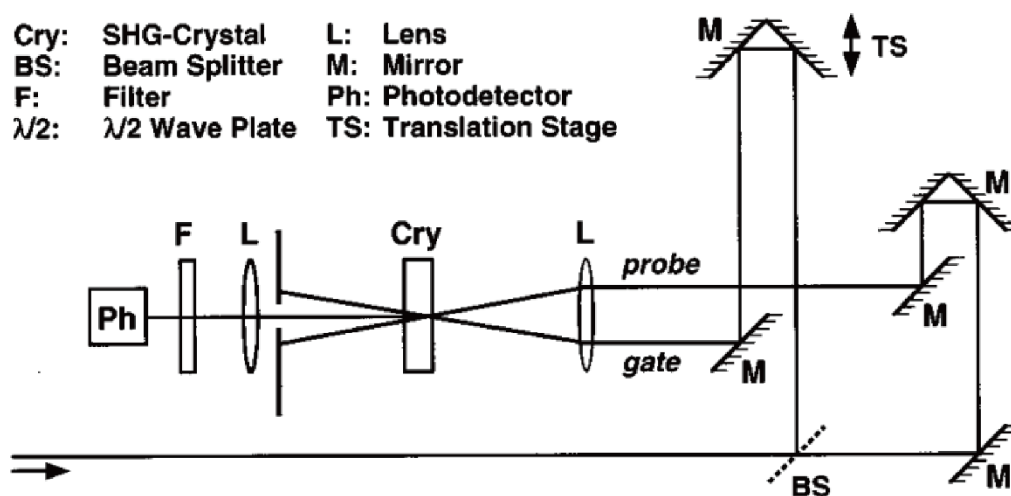


図 15 SHG FROG 測定法の実験配置図。文献 [54]より転載。Copyright © 1997 AIP

Publishing.

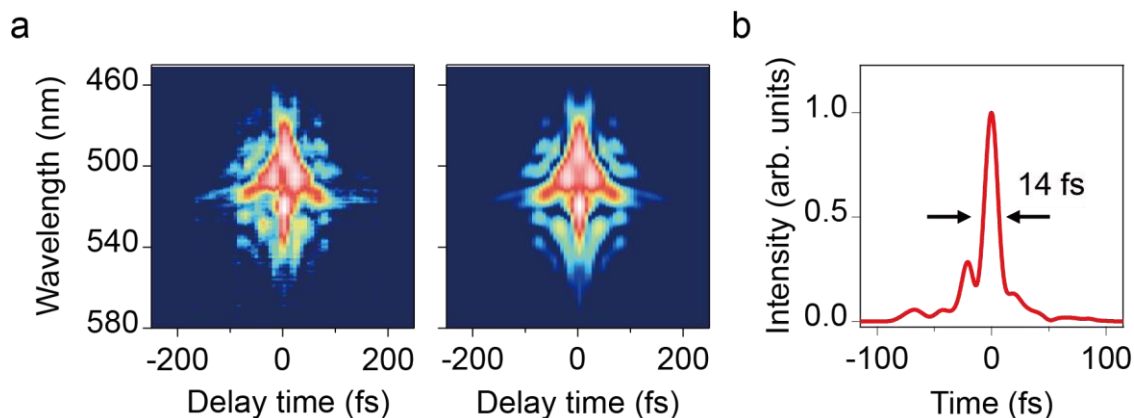


図 16 a. パルス圧縮された近赤外光の SHG-FROG の測定結果 (左) と波形再構成から計算された SHG-FROG 信号 (右)。b. 再構成された近赤外光の時間領域波形 (左)。文献 [55]より転載。Copyright © 2023 IOP Science.

この測定から各時刻 τ での SHG の中心周波数を求めることが可能になり、光パルスのチャープを考慮したパルス評価が可能となった。実際に 2.3.1 と同様にしてマルチプレートでパルス圧縮された近赤外光のパルス幅を測定したデータを図 16 に示す。これから、適切に分散補償されたシードパルスのパルス幅は 14 fs であることが見積もられた。

2.3.4 中赤外パルス出力評価

MIR 出力パルスの中心波長は、KTA 結晶 (DFG 用、OPA1、OPA2 用) の角度を変えることで調整できる。図 17a と図 17b に MIR 出力パルスの波長可変性を示す。図 17b のスペクトルは MIR 分光器 (MOZZA, Fastlite) で測定され、パルス幅は 2.3.3 で示した 2 次高調波発生周波数分解光ゲーティング (SHG-FROG) を用いて決定された。図 17a は、中心波長とパルスエネルギー (赤点) およびパルス時間 (青点) の相関を示している。全体として、中心波長が 2.8~3.5 μm の場合、パルスエネルギーは 80 μJ 以上、パルス幅は約 100 fs (半値全幅 (FWHM)) であった。最大 MIR パルスエネルギーは 3.0 μm で 120 μJ であり、これは量子効率が約 17% (120 $\mu\text{J}/2000 \mu\text{J} \times 3000 \text{ nm}/1033 \text{ nm}$) に相当する。また、3.0 μm において出力 MIR パルス強度を熱センサー(10 A、オフィール社製)で測定したパワーの安定性 (二乗平均平方根 [Root mean square (RMS)]誤差) は 0.9%未満であった。

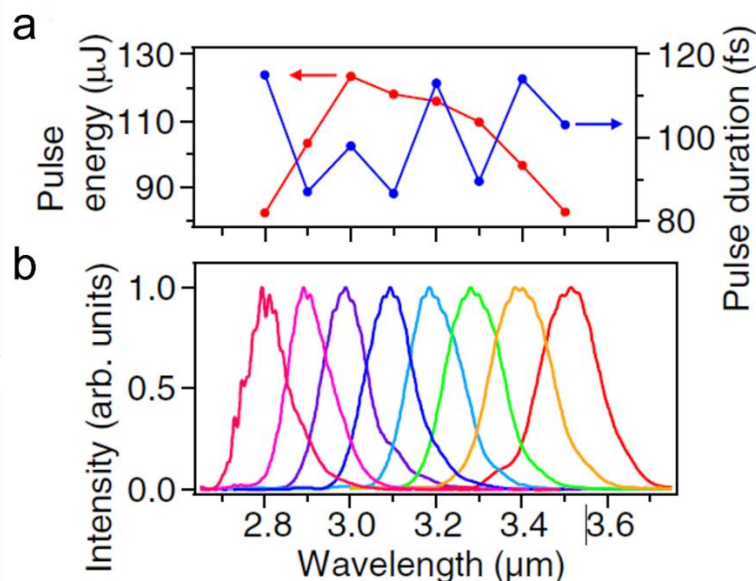


図 17 a. MIR 出力パルスの中心波長と出力パルスエネルギー（赤点）とパルス幅（青点）の関係。b. 異なる中心波長に対する MIR パルスの規格化されたスペクトル。文献 [51] より転載。Copyright © 2021 Optical Society of America under the terms of the OSA Open Access Publishing Agreement.

2.4 テラヘルツパルス発生

ここでは、第 4 章のグラフェンからの HHG 測定で使用した高強度 THz パルスの発生方法についてまとめる。第 4 章ではグラフェンからの HHG において使用されるバンド間遷移を抑制するために、THz パルスを用いてホットな電子を励起する。MIR 励起パルスによりグラフェンから観測される HHG は近赤外～可視域に渡る光子エネルギーを持つため [15,45]、数 eV のエネルギーギャップに対応する準位にホットな電子を励起する必要がある。近赤外の吸収測定から、近赤外のバンド間遷移を抑制するホットな電子を生成するには数百 kV/cm のピーク電場強度を持つ THz パルスが必要である [47]。ここでは、Ti:Sapphire フェムト秒レーザー光源 (Astrella, Coherent Inc.) (繰り返し周波数 1 kHz、中心波長 800 nm、パルス幅 80 fs、パルスエネルギー 7 mJ) のうち 3 mJ をビームスプリッターにより取り出して、LiNbO₃ (LN) 結晶内で近赤外 (NIR) フェムト秒レーザーパルスを光整流することにより、パルス面傾斜法 [56,57] で高強度 THz パルスを発生させた。パルス面傾斜法による THz パルス発生セットアップの概略図を図 18 に示す。LN 結晶は大きな非線形光学定数を持ち、またワイドギャップであることから多光子励起によるキャリ

ア発生を抑えることが可能である。THz 領域における位相整合条件の制約を、励起光と非同軸の向きで発生するチェレンコフ THz 光を用いることで解決される。ワイヤーグリッドのペアを PM2 と PM3 の間に設置し、THz 電場の振幅を調整するために使用した。LN 結晶の後とワイヤーグリッド対の後の THz 電場の方向は、紙面に垂直である。

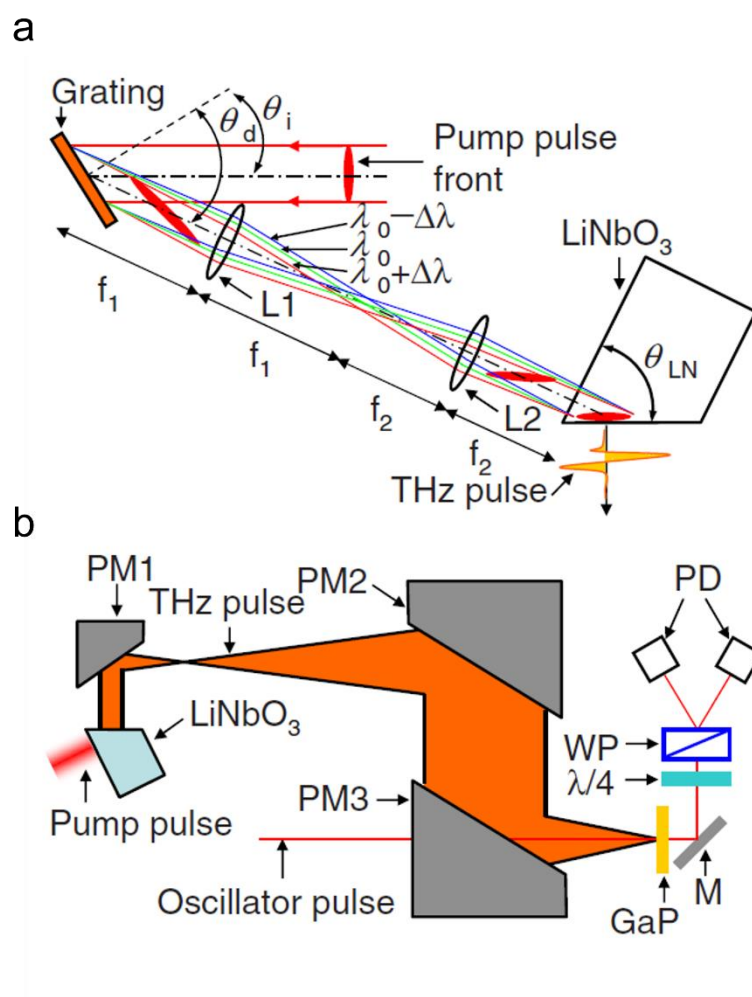


図 18 a. パルス面傾斜法による THz パルス発生セットアップの概略図。L1 と L2 は 2 つの異なる焦点距離のシリンダリカルレンズである。L1 と L2 の間にある図示しない半波長板により、ポンプパルスの偏光が水平方向から垂直方向に変化している。b. EO サンプルングセットアップの概略図。M : ミラー、WP : ウォラストンプリズム、PD : 光検出器。文献 [57]より転載。Copyright © 2011 AIP Publishing.

第3章 半導体ナノ粒子からの 高次高調波発生

固体における高次高調波発生 (HHG) が発見されて以来 [12–14]、その発生メカニズムを理解するために多くの研究がなされ、バンド間遷移とバンド内遷移の両方が重要であることが知られている [12–14,16–18,24,30,58]。しかし、バンド内遷移は固体の電子構造に影響され、非線形励起キャリア発生や HHG にどのように寄与するかは未解決のままである。第 3 章では、量子閉じ込め効果を用いてバンド内遷移を制御できる半導体ナノ粒子に注目し、CdSe および CdS ナノ粒子の HHG を、中赤外 (MIR) レーザーパルスを用いて研究する。その結果、ナノ粒子の平均サイズを約 2 nm から 3 nm にすると、励起体積あたりの HHG 効率とキャリア密度の両方が増加することが分かった。ナノ粒子のサイズが大きくなると、サブバンドギャップエネルギーが減少するため、バンド内遷移が促進され、その結果、バンド間遷移との結合による光キャリア励起率が増加し、HHG が促進されることが分かった。

3.1 研究の背景

3.1.1 バンド内遷移

半導体における光子吸収は、価電子帯 [Valence band (VB)] と伝導帯 [Conduction band (CB)] の間の遷移が担っている [59]。しかし、強い非線形光学応答は、必ずしもこのようなバンド間遷移だけに支配されているわけではないため、バンド間遷移とバンド内遷移の相互作用を理解する必要がある。レーザーの電場 $E(t)$ が固体のバンド内で電子を加速する場合 (バンド内遷移に相当)、電子の波数 $k(t)$ の時間変化は式3の通り、 $\frac{d}{dt}k(t) = -\frac{e}{\hbar}E(t)$ で記述できる (e は電子電荷、 \hbar はディラック定数)。 k の変化の度合いに応じて、従来の非線形光学現象と極端な非線形光学現象の 2 つの領域が考えられる。従来の領域 (すなわち、共鳴または共鳴に近い条件下) では、光場は波数のわずかな変化しか引き起こさず、バンド間遷移の寄与が支配的となる [52,60,61]。励起光子エネルギー $\hbar\omega_0$ がバンドギャップエネルギー E_g よりもはるかに小さい極端な非線形領域では、過剰なキャリア生成によって試料を損傷することなく、効率的なキャリア加速が可能である。そのため、波数の大きな変化を引き起こす強力な長波長レーザー場を使用することが可能であ

る。この場合、バンド内遷移が系の極端な非線形ダイナミクスに大きな役割を果たす。

GaAs の CB へのキャリア励起は、バンド間遷移とバンド内遷移の結合によって促進される [62]。また、極端な非線形領域における非線形励起キャリア生成過程が、超高速な時間スケールにおける固体の光学的・電気的特性の変化に重要な役割を果たしていることも示されている [63–66]。これらの現象は、バンド間遷移に加えて、非線形バンド内遷移がこの現象の背後にある励起過程を担っていると考えられているため、固体における HHG と関連していると考えられる。しかし、非線形励起キャリア発生と HHG の関係は実験的に研究されていないため、バンド内遷移が固体の電子構造とどのように相関し、最終的に非線形励起キャリア発生や HHG とどのように相関するのかは不明なままであった。バンド内遷移が極端な非線形光学現象に与える影響を明らかにするためには、電子バンド構造、ひいてはバンド内遷移を自由に制御できる物質で研究する必要がある。半導体ナノ粒子の電子バンドの性質は、構成元素を変えることなく、そのサイズを変えるだけで、原子のような離散状態から固体バンド連続体まで連続的に調整できるため [33,34,67,68]、キャリア生成におけるバンド内遷移の役割と HHG との関係を探るのに理想的な材料である。図 19 にその模式図を示す。

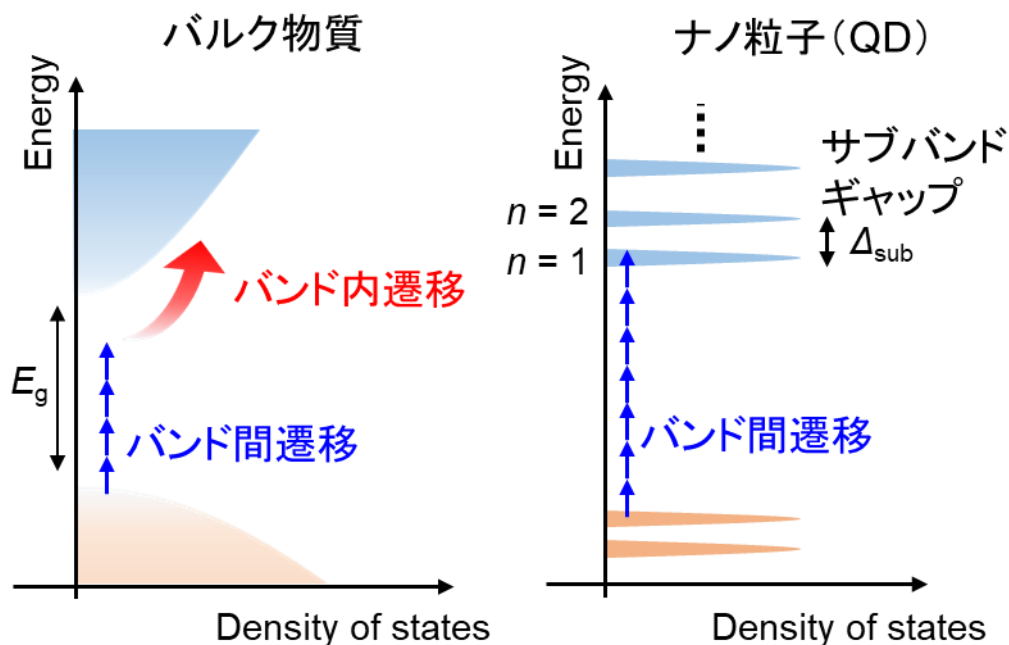


図 19 バルク物質とナノ粒子のエネルギー準位図。文献 [69]より転載。Copyright © 2022, The Authors, under exclusive license to Springer Nature Limited.

3.1.2 ナノ粒子からの高次高調波発生

半導体ナノ粒子からの HHG は、ペロブスカイトナノ粒子において観測されている [70]。溶液試料のナノ粒子は、スピコートによって非常に薄い薄膜を作製することが可能なので、再吸収や位相整合条件などの伝搬効果を受けにくく、高効率な HHG が可能である。

しかしながら、スピコートで作製されたナノ粒子薄膜内ではナノ粒子はランダムな方向に配向しており、励起偏光を回転させた測定では、その回転角に依存しない応答が確認された。また、円偏光励起下では各々の方向を向いたナノ粒子からの高次高調波が破壊的に干渉し、高調波強度が急激に減少することが確認されている (図 20)。これはナノ粒子試料においては、通常バルク物質からの HHG 研究でなされる励起光の偏光を制御した測定からでは情報が得られず、量子閉じ込め効果と HHG の関係を明らかにできないことを示している。そして、今までの研究ではナノ粒子試料の大きさを制御して、HHG の変化を観測するような研究は行われていない。

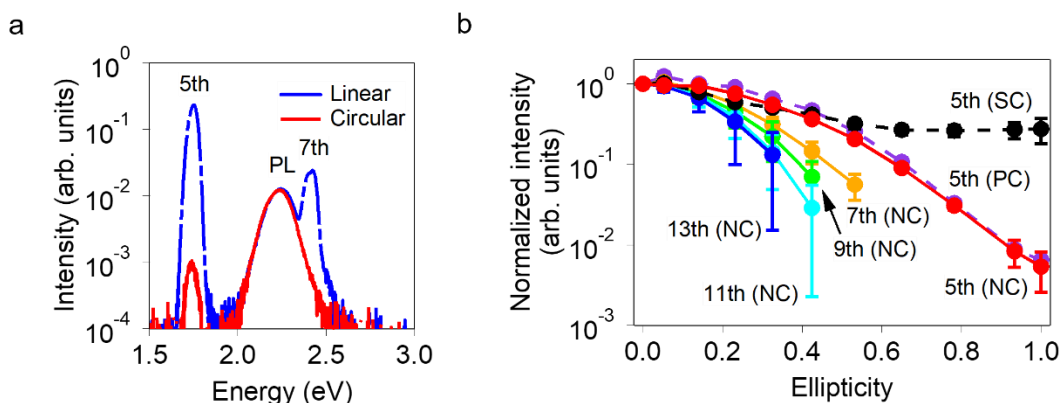


図 20 a. 直線偏光励起 (青破線) と円偏光励起 (赤実線) に対する CsPbBr_3 ナノ粒子薄膜の高調波スペクトル。b. CsPbBr_3 ナノ粒子 (NC) 薄膜の 5 次高調波から 13 次高調波の励起光楕円率依存性 (実線)。 MAPbCl_3 単結晶 (SC) の 5 次高調波の依存性を黒の破線で、多結晶 (PC) 薄膜の依存性を紫の破線で示す。文献 [70]より転載。Copyright © 2021 The American Physical Society.

3.1.3 本章の研究の目的

本章では、バンド内遷移が非線形光学現象に与える影響を明らかにするために、半導体ナノ粒子における HHG と非線形キャリア励起を観測する。粒径の異なるナノ粒子間での比較を行うことで、連続的な電子準位から離散的な電子準位へと変化させ、バンド内遷移を制限し、その影響を調べる。具体的には、MIR パルスでナノ粒子薄膜を励起し、高調波強度を測定する。また、半導体ナノ粒子ではバンド端近傍での過渡吸収分光測定を行うことで、ナノ粒子 1 個あたりのキャリア密度を正確に決定できるという特徴がある。MIR 励起下での可視吸収変化を測定し、高調波発生条件下における非線形励起キャリア密度を決定する。

3.2 試料

1980 年代初頭にコロイドナノ粒子における量子サイズ効果が報告されて以降 [36]、様々な半導体ナノ粒子が作製され、その合成技術が進歩してきた。その黎明期においては単分散なナノ粒子試料の作製が課題となっていたが、M. G. Bawendi らによる、トリ-n-オクチルホスフィン (TOP) や酸化トリ-n-オクチルホスフィン (TOPO) を使用したホットインジェクション法の開発によって解決されることとなった [35]。本実験では半導体ナノ粒子として CdSe ナノ粒子及び CdS ナノ粒子を用いた。これらは、ホットインジェクション法によって高品質な試料を作製することのできる半導体ナノ粒子の標準物質である。また、単分散な試料を作製することができ、これは粒子サイズを変化させ HHG と量子閉じ込め効果との関係を明らかにすることを目指す本研究にとって非常に適した物質である。合成方法は粒子サイズごとに異なる。具体的な合成手順は次の通りである。なお、以下で示すナノ粒子の溶液試料は京都大学化学研究所寺西研究室の猿山氏に合成頂いた。

3.2.1 合成方法

1. CdSe ナノ粒子 (14 nm) の合成

Cu_{2-x}Se ナノ粒子を用いた陽イオン交換反応により、平均直径約 14 nm の閃亜鉛鉱型 CdSe ナノ粒子を合成した。

・ Cu_{2-x}Se ナノ粒子の合成 (文献 [71]) :

まず、Se (2 mmol) を 1-オクタデセン (ODE) (20 mL) に N₂ 雰囲気下、250 °C で溶かした。

次に、CuCl (2 mmol)、オレイルアミン (12 mmol)、およびオレイン酸 (4 mmol)を室温で Se-ODE 溶液に加えて、その混合物を 200 °Cで N₂ 雰囲気下において 15 分間保った。合成した Cu_{2-x}Se ナノ粒子を、エタノールを加えて遠心分離することで回収した。その後、ヘキサンに再分散させて、次の陽イオン交換反応に用いた。

・ Cd²⁺イオンとの陽イオン交換 (文献 [72]) :

酢酸カドミウム (1.1 mmol)、オレイルアミン (8 mL)、ODE (2 mL)、およびジベンジルエーテル (15 mL)の混合物を N₂ 雰囲気下において 110 °Cで加熱して Cd²⁺溶液を合成した。トリ-n-オクチルホスフィン (TOP) (2 mL)に分散させた Cu_{2-x}Se ナノ粒子 (0.2 mmol の Cu を含む) の溶液を 50 °Cで Cd²⁺溶液に注入し、その混合物を N₂ 雰囲気下、110 °Cで 20 分間保持した。合成した CdSe ナノ粒子は、2-プロパノールを用いた 2 段階の工程で精製して、薄膜試料としてスピコートするためにヘキサンに再分散した。

2. CdSe ナノ粒子 (6.4 nm)の合成 (文献 [73])

まず、CdO (1 mmol)、ミリスチン酸 (2.2 mmol)、および ODE (4 mL)の混合物を、溶液が無色になるまで N₂ 雰囲気下において 290 °Cで加熱し、Cd-ミリスチン酸錯体を形成させた。Se (0.05 mmol)と ODE (1 mL)からなる懸濁液を、250 °Cの Cd-ミリスチン酸溶液に注入し、その温度で 10 分間保った。その後、オレイン酸 (0.5 mL)を加えて、Se (0.05 mmol)と ODE (0.5 mL)からなる懸濁液を加え、さらに 10 分間 250 °Cに保った。得られた混濁液 (6 mL)をアセトン (6 mL)と混合して遠心分離し、その上澄み部分を除去した。残った沈殿物を 10 vol%のオレイン酸を含むトルエン溶液 (3.3 mL)と混ぜて、ホットプレート上において 100 °Cで透明になるまで加熱した。メタノール (3 mL)を加え、遠心分離することでナノ粒子を回収した。その後、このオレイン酸との配位子交換プロセスを繰り返し、得られたナノ粒子をヘキサンに再分散した。

3. CdSe ナノ粒子 (4.5, 3.8, 3.1 nm)の合成 (文献 [73])

まず、ステアリン酸カドミウム (0.2 mmol)、ステアリン酸 (0.4 mmol)および ODE (6 mL)の混合物を、N₂ 雰囲気下で 250 °Cに加熱した。Se (0.04 mmol)と ODE (0.8 mL)からなる懸濁液を 250 °Cの Cd-ステアリン酸溶液に加え、その混合物を N₂ 雰囲気下でその温度に 5 分または 10 分間保ち、それぞれ 3.1 nm または 3.8 nm の CdSe ナノ粒子を合成した。さらにナノ粒子の直径を大きくするために、Se (0.15 mmol)と ODE (3.0 mL)を含む懸濁液を、ナノ粒子の直径が 4.5 nm に達するまで 1.0 mL/h で加えた。その後、6.4 nm の CdSe ナノ

粒子と同じ手順で精製した。ナノ粒子はヘキサンに再分散した。

4. CdSe ナノ粒子 (2.8, 2.4, 2.1 nm) の合成 (文献 [74])

まず、CdO (0.2 mmol)、オレイン酸 (0.8 mmol)、および ODE (6.3 mL) の混合物を、溶液が無色になるまで N₂ 雰囲気下で 250 °C に加熱し、Cd-オレイン酸錯体を形成した。溶液が室温になるまで冷却した後、オレイルアミン (5.6 mmol) と酸化トリ-n-オクチルホスフィン (TOPO) (1.3 mmol) を Cd-オレイン酸塩溶液に加え、その混合物を N₂ 雰囲気下で 270 °C まで加熱し、平均直径約 2.8 nm の CdSe ナノ粒子を合成した。2.4 nm と 2.1 nm の大きな CdSe ナノ粒子を合成する場合、最後の工程でより低い温度 (それぞれ 240 °C と 200 °C) を採用した。Se (1.5 mmol) -TOP (1 mL) 溶液を Cd-オレイン酸溶液に注入した直後に、ヒーターを取り外して反応を停止した。合成した CdSe ナノ粒子はエタノールで精製し、ヘキサンに再分散した。

5. CdSe ナノ粒子 (1.8 nm) の合成 (文献 [73])

まず、ステアリン酸カドミウム (0.2 mmol)、ステアリン酸 (0.4 mmol)、および ODE (6 mL) の混合物を、N₂ 雰囲気下で 200 °C に加熱した。Se (0.04 mmol) と ODE (0.8 mL) からなる懸濁液を 200 °C で Cd-ステアリン酸溶液に注入した。ヒーターは Se-ODE を注入した直後に取り除いた。その後、6.4 nm の大きな CdSe ナノ粒子に使用したのと同じ手順で精製した。その後、ナノ粒子はヘキサンに再分散した。

6. CdS ナノ粒子 (3.5-1.6 nm) の合成 (文献 [75])

まず、CdO (0.6 mmol)、オレイン酸 (3.6 mL)、および ODE (24 mL) の混合物を、溶液が無色になるまで N₂ 雰囲気下 240 °C で加熱し、Cd-オレイン酸錯体を形成した。S (0.625 mmol) を ODE (10 mL) に溶解し、N₂ 雰囲気下 200 °C で S-ODE 溶液を別に作製した。この S-ODE 溶液を Cd-オレイン酸溶液に急速に注入した。CdS ナノ粒子の直径は、S-ODE を注入した際の溶液温度とその後その温度で保持する時間を以下のように調整して制御した：3.5 nm (240 °C, 90 s)、2.9 nm (240 °C, 75 s)、2.4 nm (190 °C, 1 h)、2.1 nm (140 °C, 3 h)、1.6 nm (90 °C, 1 h)。合成した CdS ナノ粒子はアセトンで精製し、ヘキサンに再分散した。

ヘキサン中に分散させたコロイドナノ粒子を厚さ 0.5 mm のサファイア基板上にスピンドコートもしくはドロップキャストすることでナノ粒子薄膜試料を作製した。すべてのナ

ノ粒子試料について、基板へのスピコート後にヘキサンを蒸発させ、基板やノ粒子の表面保護配位子が高調波スペクトルに寄与しないことを確認した。周囲の気体分子によりノ粒子の破壊が起こることを防ぐために、ノ粒子薄膜は真空ホルダ内部で固定した。

3.2.2 X線回折測定

合成したノ粒子の結晶構造を調べるためにX線回折[X-ray diffraction (XRD)]測定を行った。XRD測定は、45 kV、40 mAで作動するCuK α 放射線を用いた回折計(X'Pert Pro MPD, Panalytical)を用いて行った。ここで使用したノ粒子が閃亜鉛鉱型の結晶構造を持つことを確認した。図21に代表的なCdSeノ粒子のXRD測定パターンを示す。

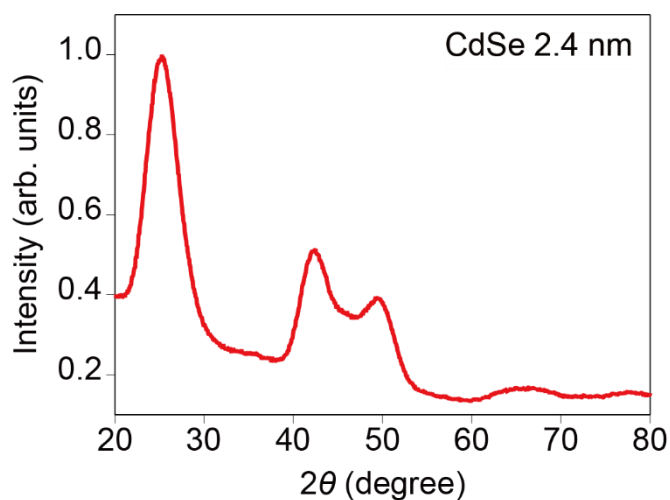


図21 2.4 nmのCdSeノ粒子のXRDパターン。

3.2.3 TEM画像

ノ粒子の正確な粒子サイズを測定するために、透過型電子顕微鏡 [Transmission electron microscope (TEM)]でノ粒子画像を撮影した(加速電圧 120 kV (HT7820, HITACHI))。TEM画像中の200個の粒子の直径を測定することで、ノ粒子の平均サイズを推定した。図22に代表的なCdSeノ粒子のTEM画像を示す。

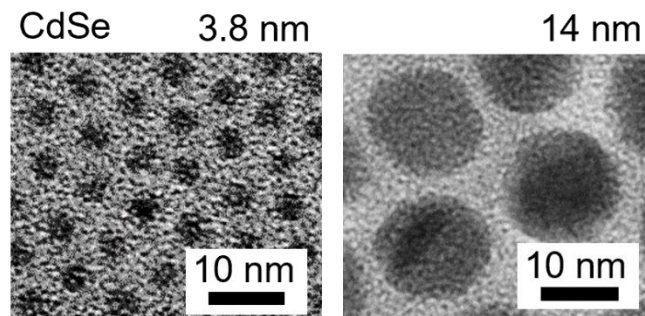


図 22 3.8 nm と 14 nm の CdSe ナノ粒子の TEM 画像。文献 [69]より転載。Copyright © 2022, The Authors, under exclusive license to Springer Nature Limited.

3.2.4 吸収測定

合成した試料の可視領域における光吸収スペクトルを図 23 に示す。光学密度[Optical density (OD)]を光子エネルギーに対してプロットした。この吸収スペクトルから、試料は量子化準位間でのバンド間遷移に対応する明瞭なピークが確認できる。また、吸収端のエネルギーはナノ粒子サイズを小さくするにつれてブルーシフトしており、これも量子閉じ込め効果による準位の離散化を反映している。今回の HHG 測定の励起光として使用する MIR パルスの光エネルギーは 0.35 eV であり、ナノ粒子ごとにバンド間遷移に必要な光子数が異なることが分かる。

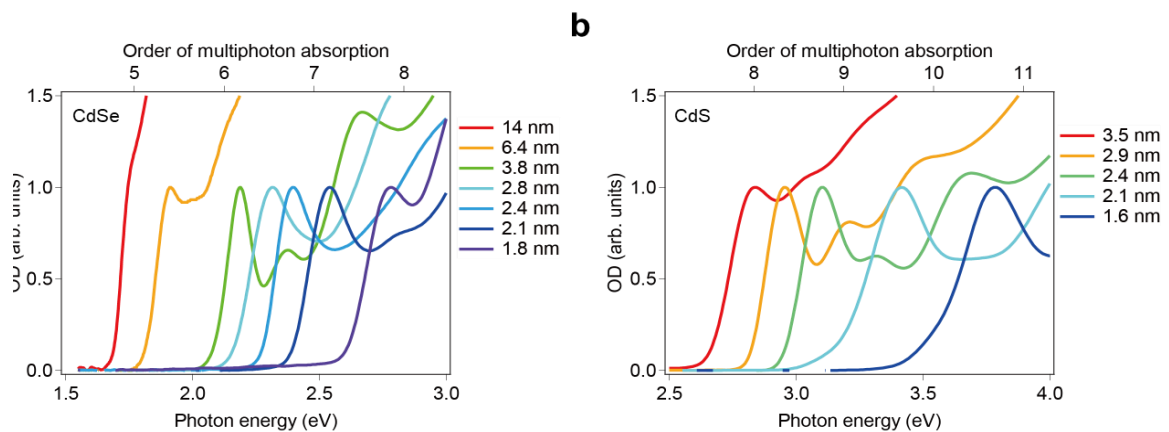


図 23 a. CdSe ナノ粒子と b. CdS ナノ粒子の吸収スペクトル。上軸は 0.35 eV の光子エネルギーでの多光子吸収プロセスにおいて、そのエネルギー準位まで励起するのに必要な光子数を示している。OD は励起子ピークで規格化されている。文献 [69]より転載。

Copyright © 2022, The Authors, under exclusive license to Springer Nature Limited.

3.3 測定光学系

3.3.1 高次高調波測定

高次高調波測定で用いた実験系を図 24 に示す。Ti:Sapphire フェムト秒レーザー光源 (Astrella, Coherent Inc.) により生成された中心波長 800 nm、パルスエネルギー 4 mJ、繰り返し周波数 1 kHz の光を多段光パラメトリック増幅器 (OPerA with the NDFG1 option, Coherent Inc.) を用いることで MIR パルス (中心波長 3.5 μm (0.35 eV)、パルス幅 80 fs、パルスエネルギー 70 μJ) に変換して HHG 用の励起光として使用した。同軸で発生するシグナル光・アイドラー光などの励起 MIR パルス以外の周波数成分の光を排除するために、0.35 eV 付近の光だけを通すバンドパスフィルターを挿入した。このようにして得られた MIR パルスを、必要な場合は BaF₂ のワイヤーグリッド偏光子を用いて強度変調し、CaF₂ レンズ ($f = 200$ mm) を用いて試料に集光した。ナノ粒子試料はレーザー進行方向にスライドできるようにしており、ナノ粒子試料が破壊されないような励起ピーク強度になる位置で高次高調波を発生させた。励起ピーク強度は CdSe ナノ粒子で 0.45 TW/cm²、CdS ナノ粒子で 0.75 TW/cm² であった (スポット径は約 300 μm)。発生した高次高調波は熔融石英レンズ ($f = 50$ mm) によって平行光になり、再び熔融石英レンズ ($f = 200$ mm) によって分光器 (SpectraPro, Teledyne Princeton Instruments) のスリットに集光され、charge-coupled-device (CCD) カメラ (PIXIS, Teledyne Princeton Instruments) でスペクトルが測定された。

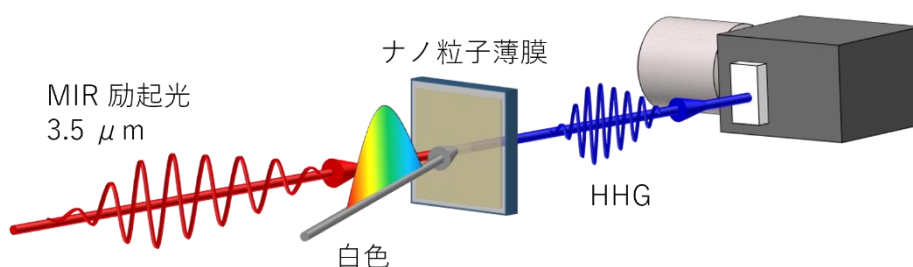


図 24 高次高調波測定の実験配置。文献 [69] より転載。Copyright © 2022, The Authors, under exclusive license to Springer Nature Limited.

今回の高次高調波強度のナノ粒子サイズ依存性の測定にとって、異なる薄膜試料間で同じ励起条件であることを担保することが重要である。異なるナノ粒子試料ごとに励起強度に違いが出ないようにするためには、異なる薄膜ごとにレーザー進行方向の位置が

変わらないようにする必要がある。薄膜表面を対物レンズで観察できるようにし、表面の像がすべての薄膜試料で観察できるような位置で高調波発生を行った。

また、測定前後での試料破壊の有無や測定箇所でのナノ粒子体積を調べるために、MIRパルスの集光位置での吸収スペクトルを測定した。吸収測定のための白色光として、レーザー励起プラズマ光源 [Laser-driven light source (LDLS)] 白色光源 (Energetiq, A HAMAMATSU Company 製) を使用した。MIRパルスと同軸にして試料に照射し、その吸収スペクトルを高調波と同様にして測定した。

実際に MIR 励起前後で代表的なナノ粒子薄膜試料の透過スペクトル変化を測定したのが図 25 である。それぞれ、バンド端付近での吸収スペクトルを測定しており、MIR 励起前後で吸収スペクトルに変化はない。今回の測定が非破壊的に行われたことを示している。

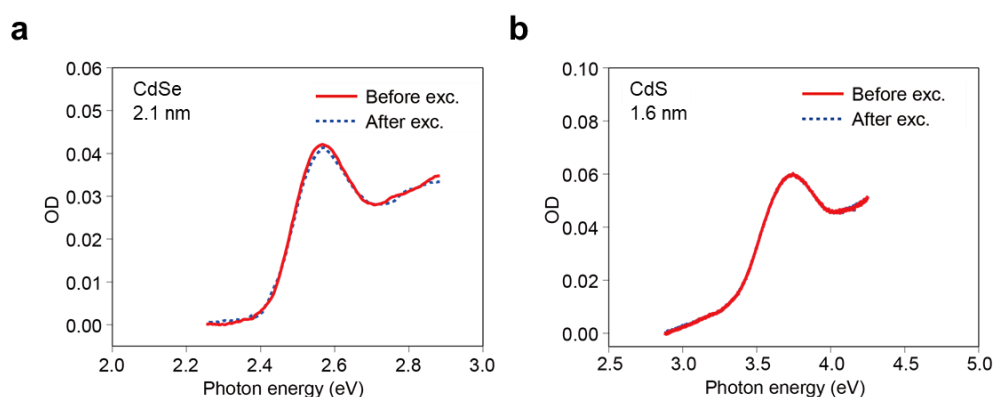


図 25 それぞれ a. 2.1 nm の CdSe ナノ粒子と b. 1.6 nm の CdS ナノ粒子薄膜の高調波スペクトル。HHG 測定前（実線）と測定後（破線）を比較した。文献 [69] より転載。

Copyright © 2022, The Authors, under exclusive license to Springer Nature Limited.

3.3.2 過渡吸収分光測定

薄膜試料の過渡吸収[Transient absorption (TA)]分光測定は、Yb:KGW フェムト秒レーザー光源 (PHAROS, Light Conversion) (中心波長 1033 nm, パルス幅 180 fs, パルスエネルギー 2 mJ, 繰り返し周波数 1 kHz) をベースとした自作の光パラメトリック増幅器システム (2.3 参照) から発生させた光を用いて行った。実験配置を図 26 に示す。ナノ粒子の表面保護配位に起因する TA 信号への寄与を避けるため、高次高調波測定で使用した波長よりも短い MIR 励起波長 (3 μm) を使用する必要があった。MIR 励起波長の違いによ

って、 I_h のサイズ依存性に顕著な変化が生じないことを確認した (図 29)。プローブパルスには、Yb:KGW レーザーの出力する基本波の一部を、水を含む厚さ 10 mm の石英セルに集光して白色光を発生させた。この方法は、Yb:KGW レーザーの安定性が高いため、Ti:Sapphire レーザーよりも S/N 比が良い。生成された白色スペクトルは可視域から近赤外域までであった。MIR ポンプパルスと可視プローブパルスを試料に集光し、ビームスポット径はそれぞれ約 250 μm と 150 μm であった。可視ポンプパルス ($\hbar\omega_{\text{vis}} = 2.40 \text{ eV}$ ($\lambda_0 = 517 \text{ nm}$), 時間パルス幅 180 fs) を用いた TA 測定では、ベータホウ酸バリウム ($\beta\text{-BBO}$) 結晶中の基本波の 2 次高調波を用いた。ここでは、バンド端の励起子エネルギーがそれぞれ 2.40、2.31、2.24、2.19、1.91 eV であり、可視ポンプパルスによってバンド間励起が可能な、 $d = 2.4, 2.8, 3.1, 3.8, 4.5, 6.4 \text{ nm}$ のナノ粒子を用いて測定を行った。試料を透過したプローブパルスは分光器 (SpectraPro 500i, Roper Scientific) で分光され、CCD カメラ (PIXIS-100F, Roper Scientific) で検出された。高い S/N 比を得るため、ポンプパルスを 500 Hz で同期的にチョップし、2 つおきにパルスをブロックした。コンピュータで信号を収集し、ポンプパルスの影響がある場合と無い場合のプローブ透過率から計算した TA 信号を得た。

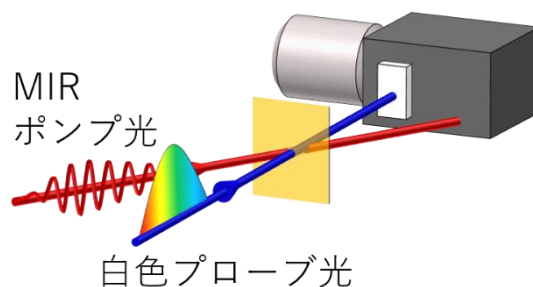


図 26 過渡吸収分光測定の実験配置。文献 [69]より転載。Copyright © 2022, The Authors, under exclusive license to Springer Nature Limited.

3.4 実験結果と考察

3.4.1 高次高調波スペクトル

CdSe および CdS ナノ粒子薄膜における HHG を測定した。図 27 は、直線偏光 MIR パルスで励起した CdSe および CdS ナノ粒子薄膜の、光子エネルギー $\hbar\omega$ の関数としたときの、励起体積あたりの高次高調波強度を示している。スペクトルは可視域から紫外域まで広がり、ピークは 7-15 次の高調波に対応する。奇数次のみの高調波ピークは CdSe ナノ粒子と CdS ナノ粒子の閃亜鉛鉱構造の持つ反転対称性を反映している。高次高調波強度はナノ粒子の平均粒径 d が大きくなるにつれて増加する傾向があり、2~3 nm の範囲で急激に増加することが分かった。

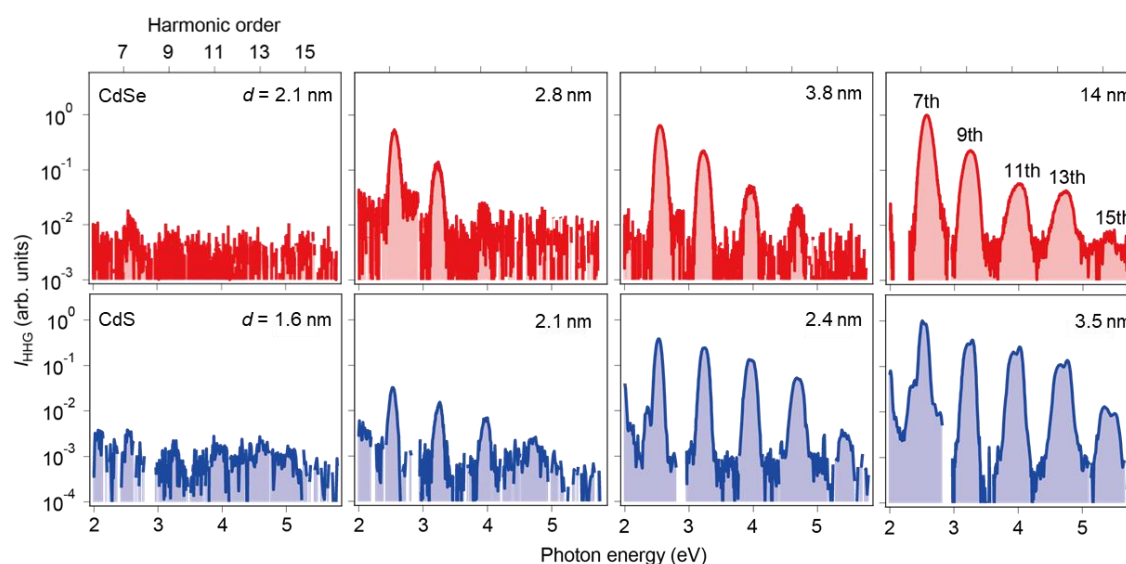


図 27 平均粒径の異なる CdSe および CdS ナノ粒子薄膜の高次高調波スペクトル。プロットされた強度は、測定されたスペクトル強度を励起体積で規格化した値である。文献 [69]より転載。Copyright © 2022, The Authors, under exclusive license to Springer Nature Limited.

ここで、ナノ粒子の体積は以下のように見積もられる。ナノ粒子の体積はナノ粒子薄膜のバンド端での光学密度 (OD) をナノ粒子の単位体積当たりの吸収断面積で割ることによって求めている。光学密度 (OD) と吸収断面積 (σ) の関係は次の式で表される。

$$OD = \sigma nl \quad (22)$$

ここで、 n は原子核数密度、 l はサンプルの膜厚（光路長）である。 n は全ての粒子サイズで一定であると考えられるので、ODを σ で割った値はサンプルの膜厚に比例する量を示す。励起スポット径は全ての試料で等しいので、励起スポットの試料の体積は試料膜厚に比例する。実験で使用した薄膜の光学密度スペクトルを図 23 に示す。また、バンド端での吸収断面積は文献 [73]の式を用いた。ナノ粒子の単位体積当たりの吸収係数 ϵ_{unit} とすると、

$$\epsilon_{unit} = 82400e^{-0.56d} + 3120 \quad (23)$$

と表される。吸収係数と吸収断面積は比例関係であるので、ODを ϵ_{unit} で割った値もサンプルの膜厚に比例する量を示す。

3.4.2 粒子サイズ依存性

高調波スペクトルから得られた各次数の高調波強度をサイズごとにプロットしたものを図 28 に示す。高調波強度はスポット内に存在するナノ粒子の体積で規格化されている。CdSe（赤丸）と CdS（青四角）のデータを示した。高調波強度のナノ粒子サイズ依存性を明らかにするために、各次数の高調波ピーク強度の積分値 (I_h , h は高調波次数) を d の関数として示している。CdSe ナノ粒子の場合、 I_h は d が 1.8-3.8 nm の範囲で d とともに大幅に増加する。例えば、 I_7 は d が 2.1 nm から 3.8 nm までの間で約 100 倍増加する。 d が 2.1-3.8 nm の CdSe ナノ粒子のバンドギャップ E_g の値は 2.6 eV から 2.1 eV に変化しているが、吸収スペクトル（図 23）から、VB-CB 遷移に必要な多光子吸収過程の光子数はほとんど変わらない（つまり、バンド端は $h = 7$ または 2.48 eV 付近の領域にある）ことが分かる。 $d = 2.4$ nm のバンドギャップエネルギーは 2.8 nm のそれよりも 7 次の多光子吸収の共鳴エネルギーに近いが、小さいナノ粒子の高調波強度ははるかに小さい。また、 d が 3.8-14.0 nm の範囲（図 28、挿入図）では、多光子吸収の次数が異なるにもかかわらず、ほぼ一定の振る舞いが観察される。さらに、励起強度依存性から、これらの励起条件下における CdSe ナノ粒子の HHG メカニズムは非摂動的であることが示される（3.4.7 参照）。これらの結果は、 I_h のサイズ依存性が、バンド間遷移のみを考慮した多光子吸収過程の違いでは単純に説明できないことを示している。

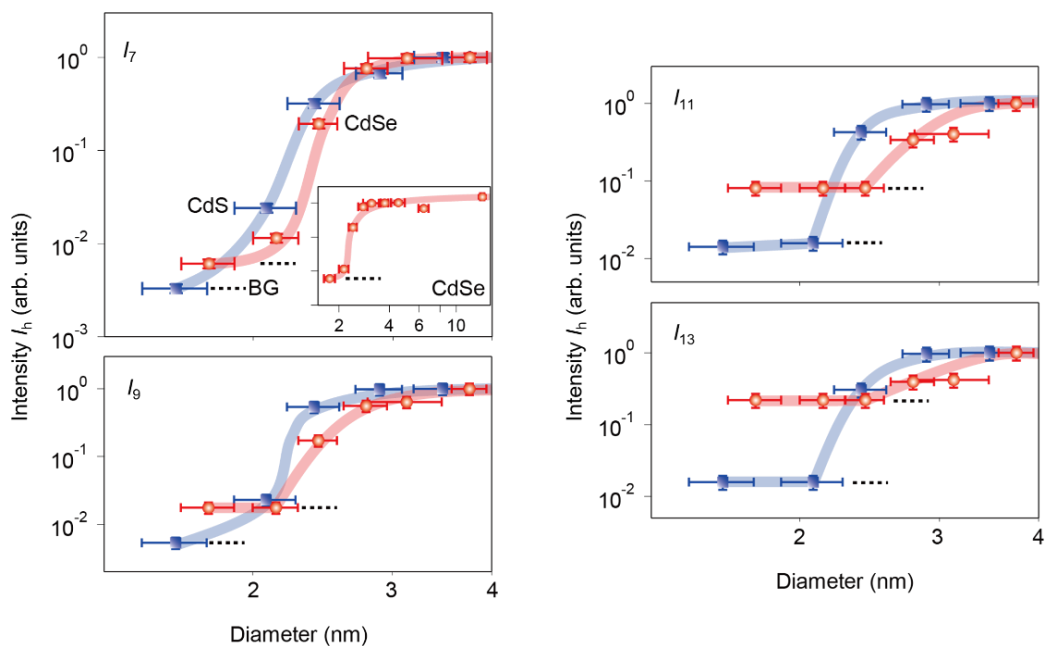


図 28 高調波強度の粒径依存性。異なる高調波次数での粒径 d の関数としての励起体積あたりの積分ピーク強度を I_h とした。縦と横のエラーバーは、直径と積分ピーク強度の標準偏差を表す。実線の曲線はアイガイドである。CdSe では $d = 3.8$ nm (CdS では $d = 3.5$ nm) の値で各曲線を規格化した。点線はバックグラウンドレベルを示す。文献 [69] より転載。Copyright © 2022, The Authors, under exclusive license to Springer Nature Limited.

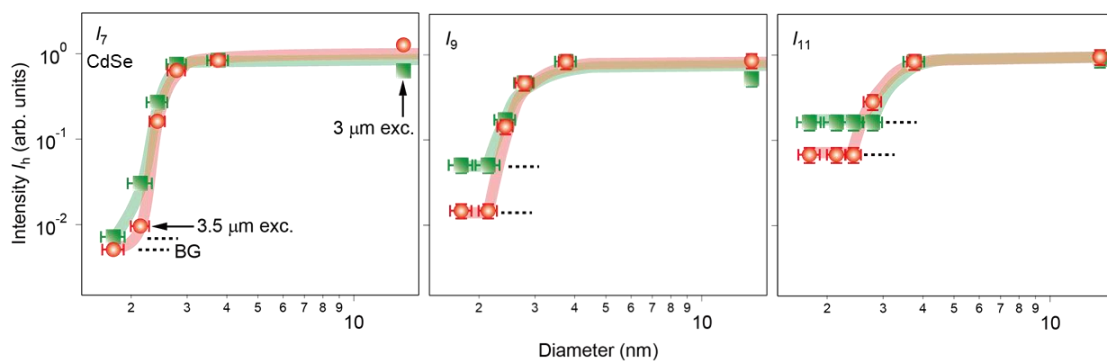


図 29 異なる励起波長に対する I_7 、 I_9 、 I_{11} のサイズ依存性。緑色とオレンジ色のデータは、それぞれ $3 \mu\text{m}$ と $3.5 \mu\text{m}$ の励起波長で得られた。文献 [69] より転載。Copyright © 2022, The Authors, under exclusive license to Springer Nature Limited.

また、ナノ粒子の表面保護配位子が MIR パルスを吸収した場合に現れる、TA シグナルにおける熱的寄与を避けるためには、図 28 に示した高調波スペクトル測定で使用した波

長よりも短い励起波長を使用する必要がある。したがって、図 29 に示すように、MIR 励起波長の違いによって高調波のサイズ依存性に大きな変化が生じないことも確認した。

3.4.3 可視励起過渡吸収分光測定

可視ポンプ・プローブ TA 測定は、励起キャリア数を求めるための標準的な方法である。ナノ粒子あたりの平均励起励起子数 $\langle N \rangle$ と $\Delta T/T$ の依存性を明らかにすることで、差分透過率 $\Delta T/T$ からナノ粒子あたりの平均励起キャリア数を求めることができる。MIR パルス励起下での励起キャリア密度を測定するために、まずは可視励起下での過渡吸収分光測定を行った。

図 30 に示すように、CdSe ナノ粒子薄膜ごとの異なるポンプ強度に対する TA シグナルを測定した。励起強度に伴うフォトブリーチ信号の増加は、ナノ粒子あたりの励起キャリア数の増加を示している。強い励起条件下では、マルチエキシトンによる速い減衰を最初の 100 ps 以内で観測し、それに続いて単一エキシトンによる比較的遅い減衰を観測した。キャリア密度の計算には、150 ps 以降に観測される単一エキシトン成分を用いる。単一エキシトン成分の振幅は、図の破線の黒い曲線で示すように、150~550 ps の範囲の TA シグナルを指数関数的減衰関数にフィットさせることによって評価し、励起強度の関数として図に示している。

この励起強度依存性は光子の吸収確率で説明できる。 $\langle N \rangle^i e^{-\langle N \rangle} / i!$ で定義されるポアソン分布 $P_i(\langle N \rangle)$ を仮定し、吸収された光子の平均数が $\langle N \rangle$ のとき、 i 個の光子がナノ粒子に吸収される確率を記述する。エキシトンを生成するためには必ず光子の吸収が必要であり、マルチエキシトンの生成は、単一エキシトン状態への緩和過程を経る。したがって、緩和後に単一エキシトンが発生する確率は $\sum_{i \geq 1} P_i(\langle N \rangle)$ で表され、TA シグナルと $\langle N \rangle$ は次のように関係づけられる [76,77]

$$\frac{\Delta T}{T(\langle N \rangle)} \propto \sum_{i \geq 1} P_i(\langle N \rangle) = 1 - e^{-\langle N \rangle} \quad (24)$$

ここで、励起エキシトンの平均数 $\langle N \rangle$ は、吸収断面積 σ と励起光子密度 J の積、 $\langle N \rangle = \sigma J$ で表すことができる。図の破線の曲線は、抽出された振幅の励起強度依存性にポアソン分布を用いて導出された式を当てはめた結果である。 $\Delta T/T$ と $\langle N \rangle$ の関係はポンプ波長に依存しないので、この関係を使って MIR ポンプの TA データから $\langle N \rangle$ を評価することができる。

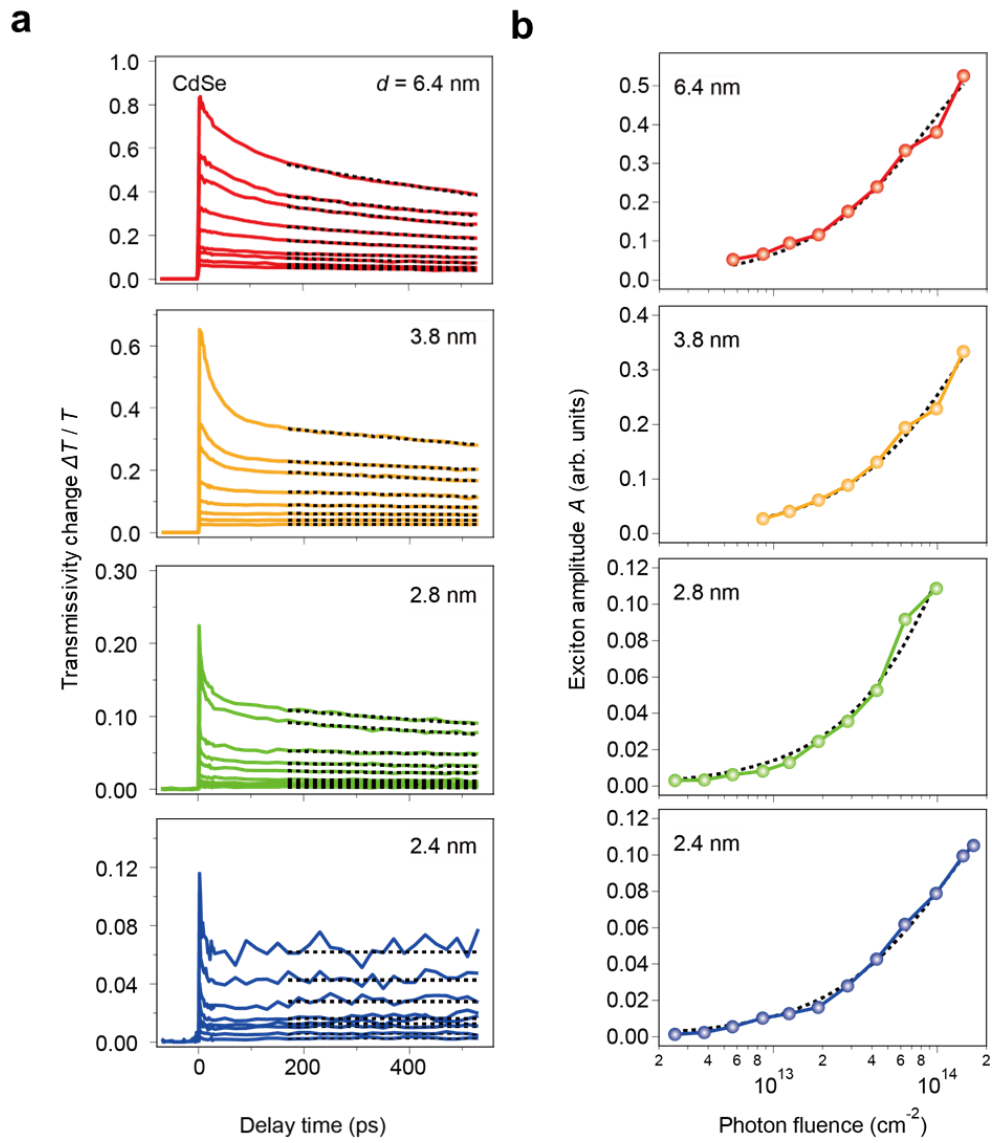


図 30 a. 可視ポンプパルスを用いた過渡吸収分光測定で得られた CdSe ナノ粒子の $\Delta T/T$ 信号。b. 単一の励起子成分の振幅の励起強度依存性。破線の曲線は、ポアソン分布に基づく方程式にデータ点をフィッティングした結果である。文献 [69]より転載。Copyright © 2022, The Authors, under exclusive license to Springer Nature Limited.

3.4.4 中赤外励起過渡吸収分光測定

MIR ポンプパルスによって生成される実際のキャリア密度と HHG の関係を得るために、MIR ポンプと白色光プローブを用いた実験で CdSe ナノ粒子薄膜の過渡吸収 (TA) 変化を測定した。図 31 に示す 4 つのグラフは、異なる粒径について、バンドギャップ E_g 近傍のエネルギー領域で積分した TA ダイナミクスを示している。大きなナノ粒子 ($d = 3.8$ nm と 6.4 nm) では大きな吸収変化が観察できたが、小さなナノ粒子 ($d = 2.4$ nm と 2.8 nm) では吸収変化が顕著に小さい。図 32 は、TA データから推定した励起体積あたりの平均キャリア数 n_d を示している。キャリア密度は、上記の MIR-ポンプ-白色光プローブ TA 測定の結果と、可視光-ポンプ-白色光プローブ TA 測定の結果を比較することで決定した (3.4.3 参照)。ナノ粒子 1 個あたりの平均励起キャリア数 $\langle N \rangle$ は、 $d = 2.4$ 、 2.8 、 3.8 、 6.4 nm のナノ粒子について、それぞれ 0.0061 、 0.013 、 0.22 、 1.4 と算出した。またナノ粒子体積で規格化したキャリア密度 $n_d = \langle N \rangle / V$ の対応する値は、 0.43×10^{18} 、 0.62×10^{18} 、 4.1×10^{18} 、 $5.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。 $d \leq 2.8$ nm のナノ粒子は、より大きなナノ粒子と比較して励起キャリア密度が非常に低い。したがって、 n_d のナノ粒子サイズ依存性は、高調波強度のサイズ依存性と同じ傾向を持っている (図 28)。このことは、HHG のような非線形応答に関して、結晶が大きいことにより、より効率的な非線形励起キャリアが生成され、その結果、固体の場合には高調波強度が大きくなることを示唆している。

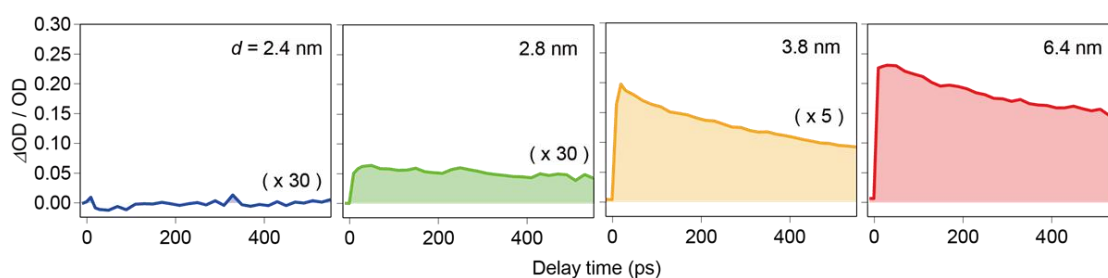


図 31 TA 測定の結果。 $d = 2.4, 2.8, 3.8, 6.4$ nm のバンドギャップエネルギー近傍における $\Delta OD/OD$ の時間変化を示す。ここで $\Delta OD/OD$ は、ポンプパルス励起での試料の透過率変化を測定することによって得られた。文献 [69] より転載。Copyright © 2022, The Authors, under exclusive license to Springer Nature Limited.

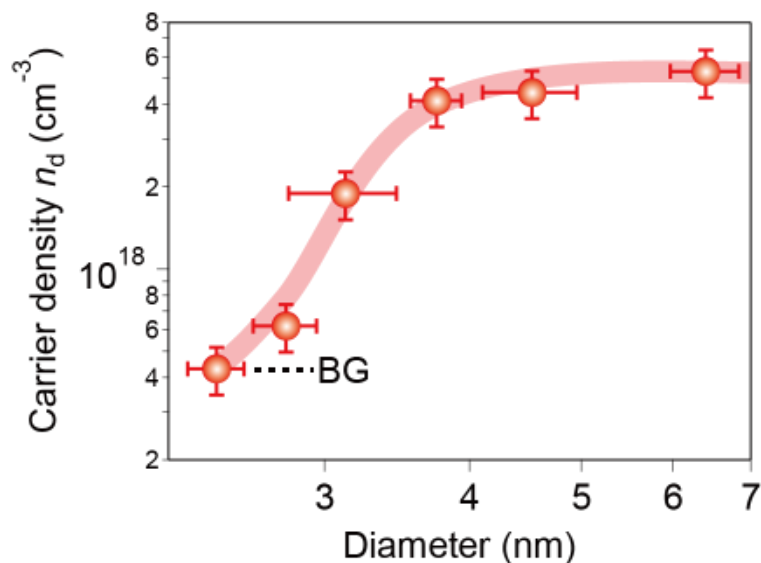


図 32 TA シグナルの励起子振幅から推定した励起体積あたりの平均キャリア数 n_d 。縦と横のエラーバーは、それぞれ直径と励起子振幅から計算した標準偏差を表す。実線の曲線はアイガイド。 $d = 2.4$ nm の試料の TA シグナルはバックグラウンドレベルより小さかったため、 $d = 2.4$ nm の点はバックグラウンドレベルから推定した n_d の上限をプロットしている。文献 [69] より転載。Copyright © 2022, The Authors, under exclusive license to Springer Nature Limited.

3.4.5 サイズ依存性とバンド内遷移

このサイズ依存性の起源を考察する。バルク結晶中で励起キャリアが加速される場合、キャリアは運動量空間の連続状態を通過する（バンド内遷移）。しかし、量子閉じ込めにより離散的な電子状態を持つ試料では、離散状態間のサブバンドギャップによりバンド内遷移が起こりにくくなる。そこで、バンド内遷移の観点から、HHG の抑制について議論する。HHG のバンド内遷移に対する量子閉じ込めの影響を詳しく調べるために、簡単な一次元鎖モデルにおいて、光学的に誘起される電子ダイナミクスを調べた。なお、以下で示すナノ粒子における高調波強度の理論計算は筑波大学計算科学研究センターの佐藤氏に計算頂いた（文献 [69]、補足資料）。ここでは、鎖の中の異なるサイトが Cd と Se のような 2 種の原子に対応し、サイト間の結合が最近接ホッピングパラメータで表される系ハミルトニアンを考えた。ハミルトニアンの摂動部分をバンド間遷移とバンド内遷移に対応する成分に分解し、単一ナノ粒子の高調波強度スペクトル $I(\hbar\omega)$ を計算した。

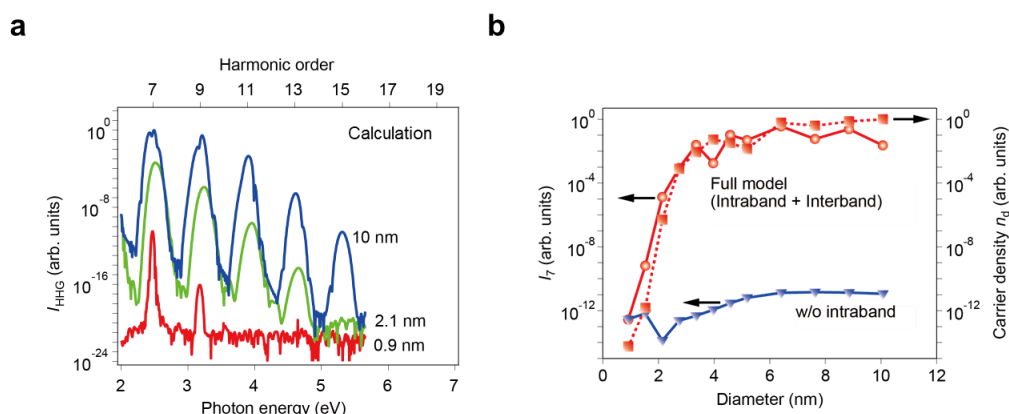


図 33 理論計算の結果。a. 異なるナノ粒子直径（鎖長）に対する励起体積あたりの高調波スペクトル。この計算では、 $\hbar\omega_0 = 0.35$ eV、 $E = 11$ MV/cm と仮定した。b. フルモデル（バンド間遷移+バンド内遷移）を用いて得られた I_7 と n_d の直径依存性（赤丸と赤四角）と、バンド内遷移項を除いたモデルを用いて得られた I_7 の直径依存性（青三角）。文献 [69] より転載。Copyright © 2022, The Authors, under exclusive license to Springer Nature Limited.

図 33a は、異なる粒径（鎖長）に対する $I(\hbar\omega)$ をナノ粒子の体積で割ったもの ($I_{\text{HHG}}(\hbar\omega)$) である。図 33b には、異なる計算条件を考慮して I_7 とナノ粒子の励起キャリア密度 n_d のサイズ依存性を計算した。ここで、各々の粒径のナノ粒子でシュレディンガー方程式を解いており、ナノ粒子におけるキャリア密度の緩和は考慮していない。赤い実線と破線の曲線は、バンド間遷移とバンド内遷移の両方を考慮し、ナノ粒子のエネルギー準位が d に依存する場合（フルモデル）に得られた結果である。これらの曲線から、ナノ粒子サイズが 3 nm より大きくなると、 I_7 と n_d が急激に増加することが分かる。一方、ハミルトニアン中のバンド内遷移成分をゼロにすると（図 33b、青い曲線）、強度は大幅に減少する。この結果は、観測された非線形応答がバンド内遷移のサイズ依存性によって決定されていることを示している。

ここで、 E_g は d が小さくなるにつれて増加し ($\propto 1/d^2$)、量子数 $n = 1$ と $n = 2$ の量子状態間のエネルギーギャップ Δ_{sub} は n^2/m^*d^2 にほぼ比例することに注意する (m^* は換算質量)（図 34a）。どのパラメーターがサイズ依存性を支配しているのかを確認するために、サイズに依存しない E_g を仮定して I_7 のサイズ依存性も評価した。得られたバンドギャップ固定のサイズ依存性（図 34b、緑線）は、バンドギャップ可変の赤い実線の曲線（フルモデル）（図 33b のものと同じ）に類似しており、このことは、ナノ粒子が小さい場合の実際の E_g の増加が、観察されたサイズ依存性を支配していないことを示している。

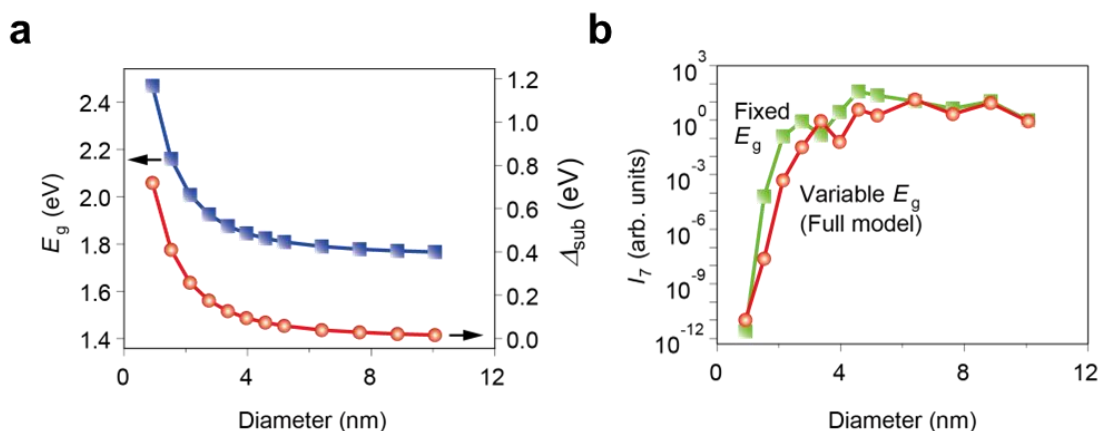


図 34 a. バンドギャップエネルギー E_g (青四角) とサブバンドギャップ Δ_{sub} (赤丸) の粒径 (鎖長) 依存性。 b. サイズに依存しない E_g を仮定して得られた I_7 の直径依存性 (緑四角) と、サイズに依存する E_g を仮定したフルモデルで得られた I_7 の直径依存性 (赤丸)。文献 [69] より転載。 Copyright © 2022, The Authors, under exclusive license to Springer Nature Limited.

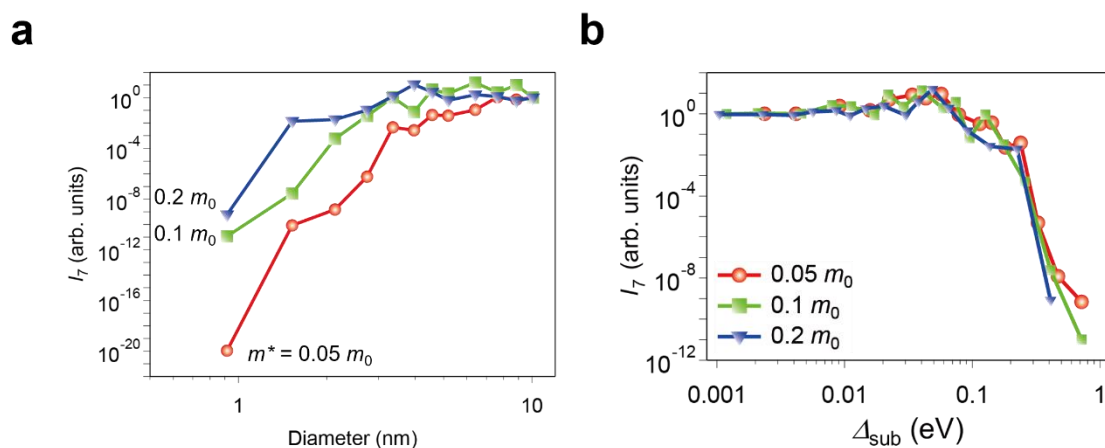


図 35 a. 異なる換算質量に対する I_7 の直径依存性。 b. 異なる換算質量に対する I_7 の Δ_{sub} 依存性。文献 [69] より転載。 Copyright © 2022, The Authors, under exclusive license to Springer Nature Limited.

ナノ粒子の電子状態の離散化が高調波強度に及ぼす影響を理解するため、サイズ依存性に対する m^* の影響を調べた。図 35a は、直径が小さい ($d \sim 1$ nm) ナノ粒子の I_7 は、換算質量が小さくなるにつれて小さくなることを示している。CdSe の m^* 値 ($0.1 m_0$) は CdS の m^* 値 ($0.2 m_0$) よりも小さいため (文献 [34])、この結果は図 28 に示した実験結

3.4.6 励起キャリア密度に対する HHG 効率

理論計算により実験結果の全体的な振る舞いを説明できるが、観測した粒径依存性の間には若干の不一致がある (図 28 と図 32)。これを明らかにするために、励起キャリア密度あたりの高調波強度である発生効率、すなわち I_7/n_d を考慮した。図 37 では、ナノ粒子の直径が約 7 nm から 3 nm に小さくなるにつれて、7 次高調波の発生効率が増加していることが確認できる。したがって、CB 内の電子数に対して、7 次高調波はより小さなナノ粒子でより効率的に発生する。電子が閉じ込められた系である小さなナノ粒子では、サブバンドギャップエネルギーが増加するにつれてバンド内遷移が減少する分だけ、励起キャリアの数が減少する。その一方で、より小さなナノ粒子では励起電子と正孔の重なりが増加するため、再結合の確率が上昇する [68,78]。したがって、より小さなナノ粒子の励起キャリア密度あたりの高調波発生効率はより大きくなりうる。

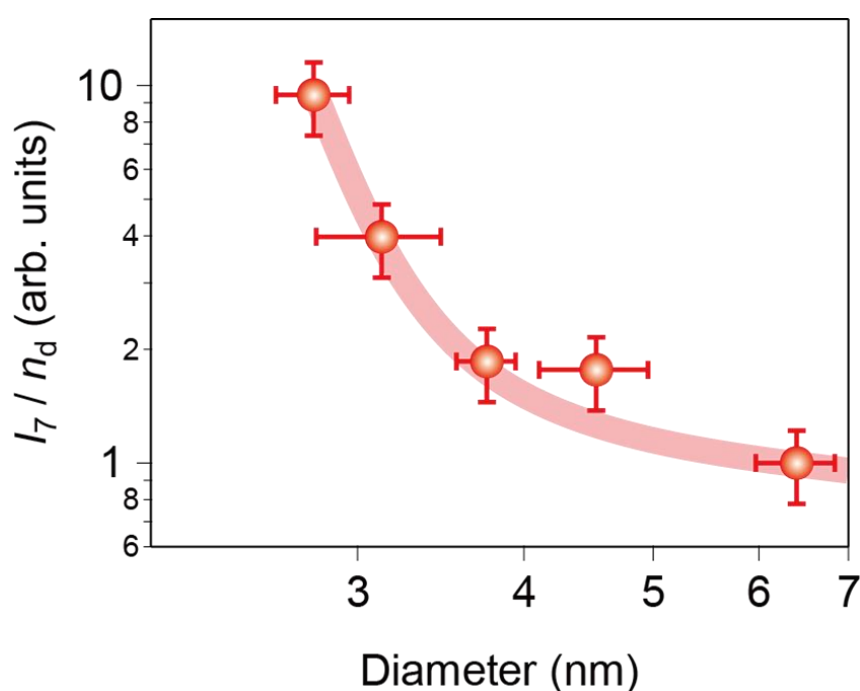


図 37 CdSe の 7 次高調波の発生効率 I_7/n_d の直径依存性。データは $d = 6.4$ nm の値で規格化されている。縦と横のエラーバーは、発生効率の標準偏差と直径の標準偏差を表す。実線の曲線はアイガイドである。文献 [69] より転載。Copyright © 2022, The Authors, under exclusive license to Springer Nature Limited.

3.4.7 励起光強度依存性

6種類のCdSeナノ粒子薄膜の7次高調波の励起強度依存性を図38に示す。破線は、高励起領域（励起強度 $I_{\text{exc}} > 0.35 \text{ TW/cm}^2$ ）のデータをスケールリング則 I_{exc}^p にフィットさせたものである。さらに、スケールリング係数 p は摂動理論で予測される値よりも小さく、すなわち $p < 7$ であった。これは、これらの励起条件下におけるCdSeナノ粒子HHG機構が非摂動的であることを示している。

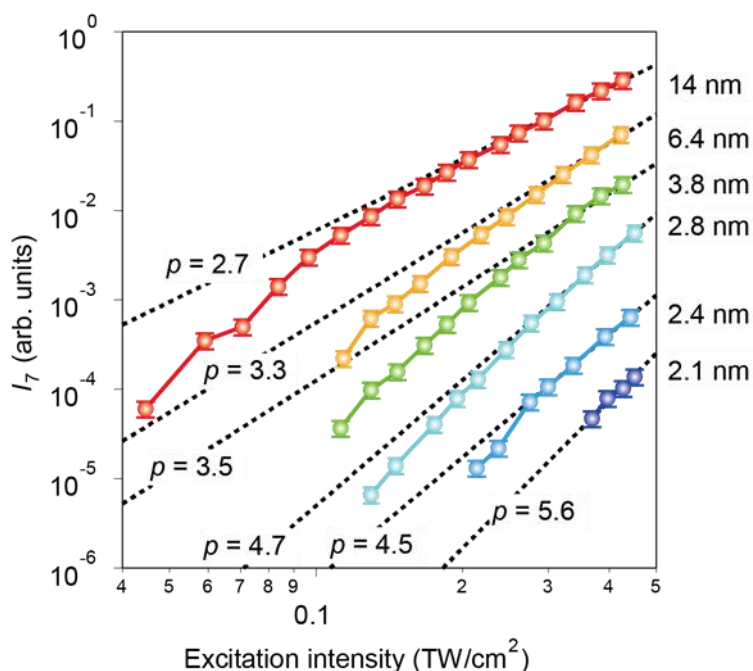


図38 データ点は異なる粒径に対する励起光強度の関数としての7次高調波を示す。破線は励起光強度の p 乗に比例しており、 p の値は 0.35 TW/cm^2 以上のデータをフィッティングすることで得られた。文献 [69] より転載。Copyright © 2022, The Authors, under exclusive license to Springer Nature Limited.

励起強度に依存する傾き p の大きさは、ケルディッシュ・パラメーター $\gamma = \omega\sqrt{mE_g}/eE$ で説明できる。ここで、 m は有効電子質量、 ω は光周波数、 E は電場振幅、 E_g はバンドギャップエネルギーである [79]。 γ が減少するにつれて、励起過程は多光子励起過程からトンネル過程へとシフトし、その結果、非摂動的な振る舞いが生じる。我々の実験では、ナノ粒子のサイズが 2.1 nm から 14 nm まで大きくなるにつれて、 p の値が減少することが

観察された。これは、サイズが大きくなるにつれて、プロセスがより非摂動的になることを示す。言い換えれば、 γ が小さくなることを意味している。ケルディッシュ・パラメーターに含まれるパラメーターを考慮すると、この γ の減少は、ナノ粒子サイズが 2.1 nm から 14 nm に増加するにつれて、バンドギャップエネルギーが 2.6 eV から 1.8 eV に減少することに起因している。さらに、バルク結晶の伝導帯にある電子が光電場によって加速されると、運動量空間内の連続した状態を通過することになり、これはバンド内遷移に相当する。量子閉じ込めによって離散的な電子状態を持つ構造では、状態間にエネルギーギャップがあるため、バンド内遷移は起こりにくい。これは、実空間での電子加速が制限されることを意味し、前述のケルディッシュ・パラメーターのサイズ依存性も説明できる。

3.5 3章の結論

本章では、半導体ナノ粒子からの HHG を観測し、バンド内遷移と HHG 効率の関係を議論した。バンド内遷移が抑制される小さな半導体ナノ粒子では HHG 効率・キャリア密度が減少することを観測した。CdSe ナノ粒子と CdS ナノ粒子の比較から、物質のサブバンドギャップが大きいほど HHG 効率の減少率が大きくなることを明らかにし、バンド内遷移が HHG 効率を決定することを示した。さらに、一次元モデルを使用した理論計算によって、実験で明らかにしたサブバンドギャップと HHG 効率・キャリア密度の関係を確かめた。

サイズ制御されたナノ粒子を用いることで、量子閉じ込め効果がバンド内遷移を実際に制御し、その結果としてキャリア密度と HHG に影響を与えることができることを示した。これは、物質のサイズが、極端な非線形光学現象を制御するために使用できるパラメーターであることを意味する。ナノサイズによる非線形光学現象の制御に関するこれらの知見から、ナノスケールで実装される高度なペタヘルツ光電子デバイスの設計に利用できることが期待される [80,81]。また、波長の異なる 2 つの光源を用いて物質のバンド内遷移を制御する手法が提案されており [82]、今回明らかにしたキャリア励起におけるバンド内遷移の重要性は、光によるバンド内遷移の変調を介した材料特性の制御や微細加工の可能性を示すものである [83,84]。

第4章 テラヘルツパルス照射下での グラフェン高次高調波発生

3章では量子閉じ込め効果を用いて、バンド内遷移の重要性を示し、バンド内遷移とバンド間遷移の結合が固体からの高次高調波発生 (HHG) の起源であることを示した。この第4章ではバンド間遷移をテラヘルツ (THz) 励起由来のホットな電子のエネルギー分布を操作して HHG を高速に制御する。5次および7次の高調波の強度が、THz パルスによる変調によって減少することが分かった。さらに、楕円偏光中赤外 (MIR) パルス (楕円率 $\varepsilon = 0.3$) で駆動される7次高調波の THz 誘起の減衰は、直線偏光 MIR パルス ($\varepsilon = 0$) で駆動される7次高調波よりも大きいことが分かった。電子温度を変化させた計算が実験結果を再現することから、バンド間遷移が奇数次の HHG 効率を決定していることを明らかにした。さらに、THz 励起由来のホットな電子によるバンド間遷移の抑制によって高調波強度を制御できることが分かった [85]。

4.1 研究の背景

4.1.1 固体高次高調波発生の楕円率依存性

固体からの HHG の特徴として、励起光の楕円率に対して非単調な振る舞いをするものが挙げられる [15,20–23]。これは、楕円率の増加とともに高調波強度が単調減少する気体中の HHG の振る舞いとは異なる [86,87]。グラフェンは、約 20 MV/cm (~ 1 TW/cm²) に相当する極端なレーザー強度で、このような高調波強度の増強が観察される材料の一つである [15]。楕円偏光の強いレーザー励起下では、(直線偏光下の高調波偏光と直交する) 新しい偏光成分が、より高い強度で生成される。この増強は、グラフェンのギャップレスバンド構造が原因であると提唱されている[24]。

しかし、グラフェンにおけるこの増強には別の理論的解釈もあり、文献 [88]ではバンド間遷移とバンド内遷移の結合の役割が指摘されている。グラフェンのバンド構造を理想的な線形分散だと仮定すると、バンド間およびバンド内遷移強度の k 空間分布は次のように計算される。グラフェンに x 方向と y 方向にそれぞれ E_x と E_y の電場が印加されているとすると、

$$d_x = -\frac{\tau_z}{k^2} k_y \quad (25)$$

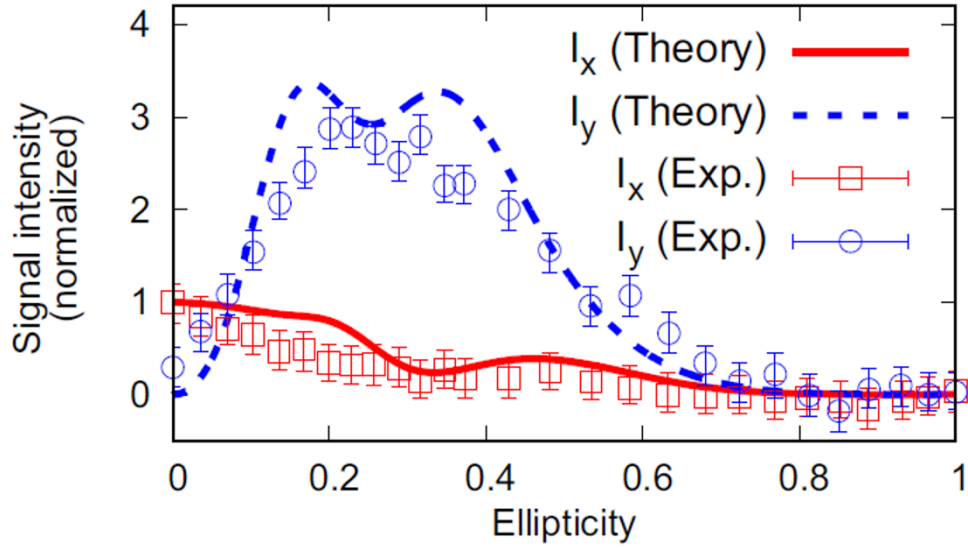


図 39 グラフェンからの 7 次高調波強度の MIR 楕円率依存性。文献 [88] より転載。
 Copyright © 2021 The authors. Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0
 International license (CC BY 4.0).

$$d_y = \frac{\tau_z}{k^2} k_x \quad (26)$$

$$u_x = \frac{\partial \epsilon_{b,k}}{\partial k_x} = \pm \frac{\hbar v_F k_x}{k} \quad (27)$$

$$u_y = \frac{\partial \epsilon_{b,k}}{\partial k_y} = \pm \frac{\hbar v_F k_y}{k} \quad (28)$$

となる。ここで、 d_x 、 d_y はそれぞれ E_x と E_y に対応する遷移ダイポールモーメントを示し、バンド間遷移強度を意味する。 τ_z は K 点と K' 点におけるディラック電子の異なるカイラリティを示し、 $\tau_z = \pm 1$ をとる。 u_x 、 u_y はそれぞれ E_x と E_y に対応するバンド内遷移強度を意味する。 v_F はフェルミ速度である。この強度分布は、図 40 で示される。直線偏光励起 (E_x のみ) の場合、 E_x 由来のバンド間遷移とバンド内遷移のみが存在し、遷移強度の分布の方向が 90 度異なる二つの結合のみが存在する。一方で、楕円偏光の場合、 E_y 由来のバンド内遷移が出現し、これは E_x 由来のバンド間遷移と遷移強度分布が類似している。そのため、楕円偏光励起ではバンド間遷移とバンド内遷移の結合強度が増大し、高調波強度が増強されると結論づけている。

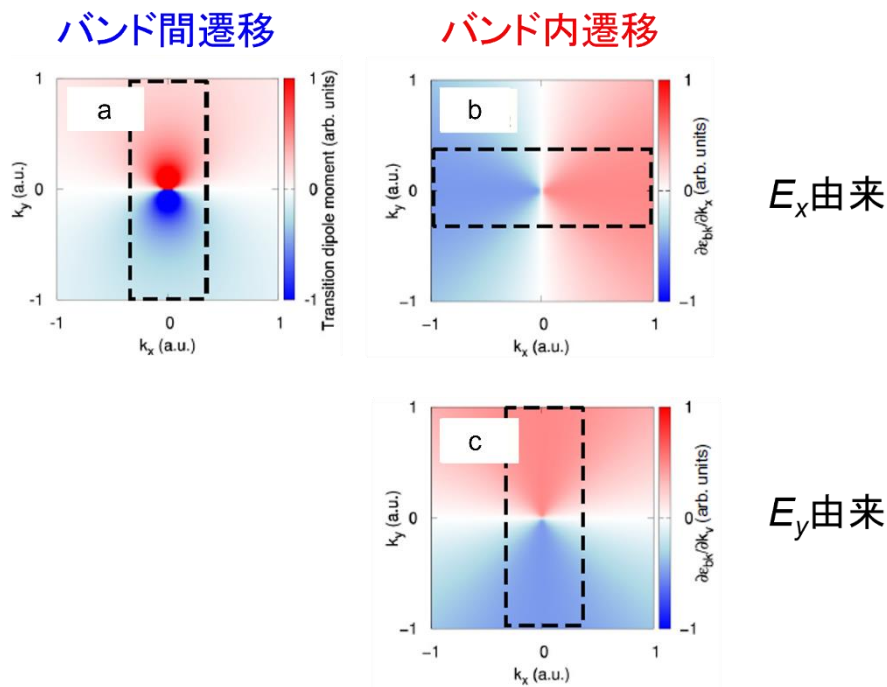


図 40 k 空間におけるバンド内およびバンド間遷移の強度プロファイル。原点はディラック点。強い相互作用領域は黒い破線の四角で示されている。文献 [88] より転載。Copyright © 2021 The authors. Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International license (CC BY 4.0).

より最近では、弱励起領域 (~ 3 MV/cm) の電界効果トランジスタ (FET) の実験が行われ [45]、楕円偏光を用いて生成された 5 次高調波について、バンド間遷移とバンド内遷移の結合の重要性が実験的に確認された。この結論は、静的ゲート電圧によって化学ポテンシャルをディラック点以下のレベルまで下げることによって、バンド間遷移を抑制できるという事実を利用したものである。

4.1.2 テラヘルツパルスによる高調波変調

HHG を制御する手法として、静電場を用いる方法が近年研究されている [89]。外部電場の印加は反転対称性を持つ物質の対称性を破り、偶数次の高調波を発生させる。特に 2 次高調波の場合は電場誘起 2 次高調波 [Electric-field-induced second harmonics (EFISH)] として知られ [90]、光変調器 [91] や電場のイメージング [92–94] などに応用される。また、準静的電場として、短時間に高強度の電場を物質に印加できる THz 電場が特に注目され、

偶数次の生成のみではなく、THz 電場に応じた奇数次の変調が議論されている [95,96]。しかしながら、電子-電子散乱の大きいグラフェンにおいては [97,98]、THz パルスによるホットな電子の励起が発生し、HHG に影響を及ぼすことが予想される。グラフェンからの HHG が THz 励起によってどのように変調を受けるのかは明らかになっていない。

4.1.3 本章の研究の目的

静的ゲート電圧に比べ、可視の光パルスや THz パルスを用いた励起は、より高速でバンド内のキャリアのポピュレーション分布を制御できると期待される。例えば、THz パルス励起では、電子ガスの加熱による光吸収（バンド間遷移）の抑制が報告されている [47]。しかし、グラフェンのバンド内の電子のエネルギー分布を THz パルスによって変化させることで、高調波の増強を制御できるかどうかはまだ明らかではない。第 4 章では、楕円偏光または直線偏光の MIR パルスによるグラフェンの HHG を、THz パルスによる変調ありとなしで調べた [85]。

4.2 試料と実験光学系

MIR パルスで励起したグラフェン試料からの HHG を測定する実験系の模式図を図 41 に示す。THz パルスは MIR パルスと同軸で入射し、光学シャッターでオンオフの切り替えが可能である。試料は 10 mm 四方の化学気相成長法 (CVD) で作製された単層グラフェンシート (ACS Materials、Quartz 基板) を使用した。実験では Ti:sapphire レーザーから発生させた 1 kHz の 800 nm の近赤外光をもとにして、多段光パラメトリック増幅器 (OPerA, Coherent) を使用することによって MIR パルスを発生させた。強い 80 fs, 4.5 μm (0.28 eV) の HHG 用直線偏光 MIR パルスをグラフェンシートに照射した。入力した MIR パルスはレンズで集光され、グラフェンが破壊されない強度に設定された。最大励起密度は 21 MW/cm² で、直線偏光では、電場として 4.0 MV/cm である。励起 MIR パルスの光路上には波長板を設置し、MIR パルスの偏光方向や楕円率を変化させることができる。実験はすべて室温で行った。高調波を透過配置で発生させ、分光器 (SpectraPro, Teledyne Princeton Instruments) と charge-coupled-device (CCD) カメラ (PIXIS, Teledyne Princeton Instruments) で観測した。分光器前には偏光子を設置し、発生した高調波の偏光成分を鉛直方向 (x 軸) と水平方向 (y 軸) に切り分けて測定することができる。

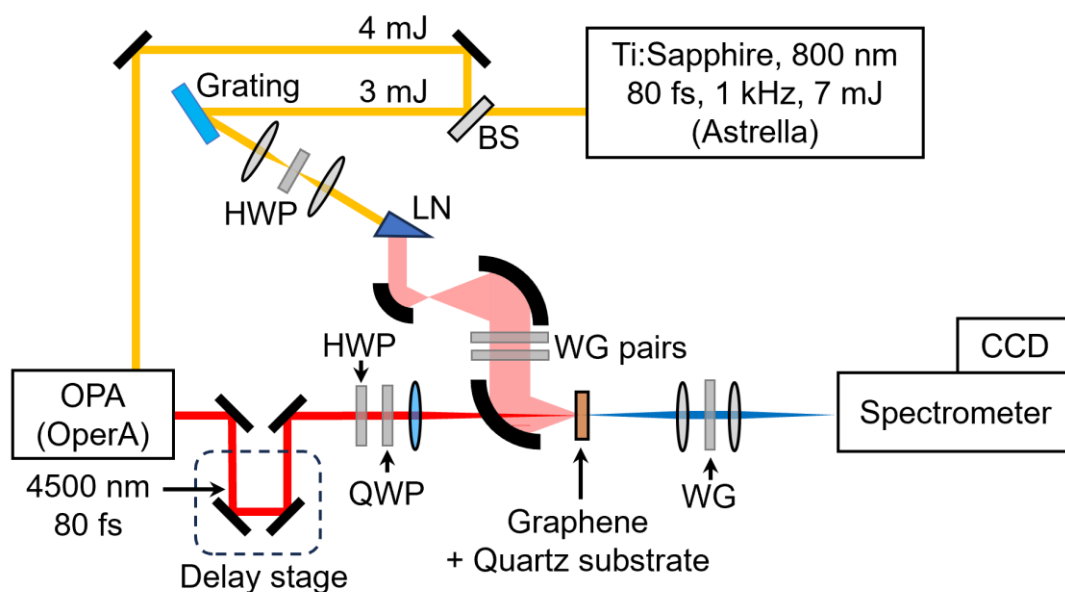


図 41 THz 変調 HHG 測定の実験配置。BS はビームスプリッター、HWP・QWP はそれぞれ $\lambda/2$ 波長板・ $\lambda/4$ 波長板、WG はワイヤーグリッド偏光子を示す。

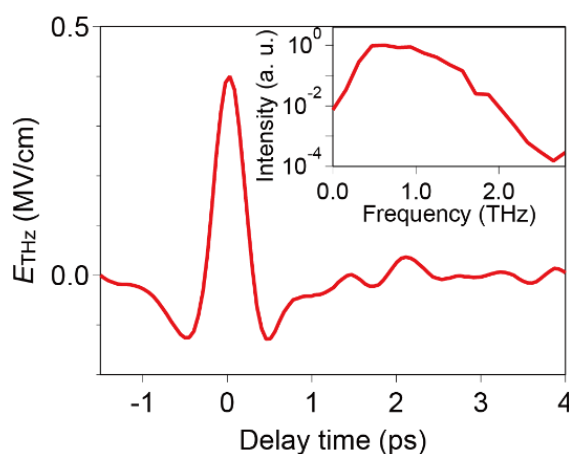


図 42 励起 THz パルスの時間波形。内挿図は励起 THz パルスのスペクトル。

ポンプ用の THz パルスの電場波形を図 42 に示す。THz パルスの電場強度を E_{THz} とする。試料位置での EO サンプリング測定により、空気中の THz パルスのピーク電場強度は 0.4 MV/cm と見積もった。THz スペクトルを内挿図に示す。THz パルスの偏光方向は鉛直である。MIR パルスと同軸でグラフェンシートに集光した。THz パルスと MIR 励起パルスとの遅延時間 t は、遅延ステージによって制御でき、THz パルスによる励起後に MIR 励起パルスが試料に到着すると遅延時間が正となる。図 42 で示される THz パルスの電場

のピークと、MIR パルスの包絡線 (Envelope) のピークが等しくなる時刻を $t = 0$ と設定した。

4.3 実験結果と考察

4.3.1 高次高調波スペクトル

まず、MIR パルスと THz パルスはともに鉛直方向の直線偏光であり、互いに平行の状態で行った (図 43)。励起 MIR パルスとポンプ THz パルスの電場の強さはそれぞれ最大の 4.0 MV/cm と 0.4 MV/cm である。MIR パルスと THz パルスの遅延時間は $t = 0$ とした。(以降、特に断りのない場合、 $t = 0$ で測定を行う。) 図 43 にその励起下での HHG スペクトルを示す。グラフェンシートからは THz ポンプなしの状態でも 5 次と 7 次の奇数次高調波を観測した。奇数次のみの HHG はグラフェンの結晶構造の反転対称性を反映している。THz ポンプありの状態では奇数次の高次高調波が 50%ほどに減少し、さらに偶数次である 6 次高調波が発生することを観測した。THz ポンプありの状態でも試料が破壊されることはなかった。

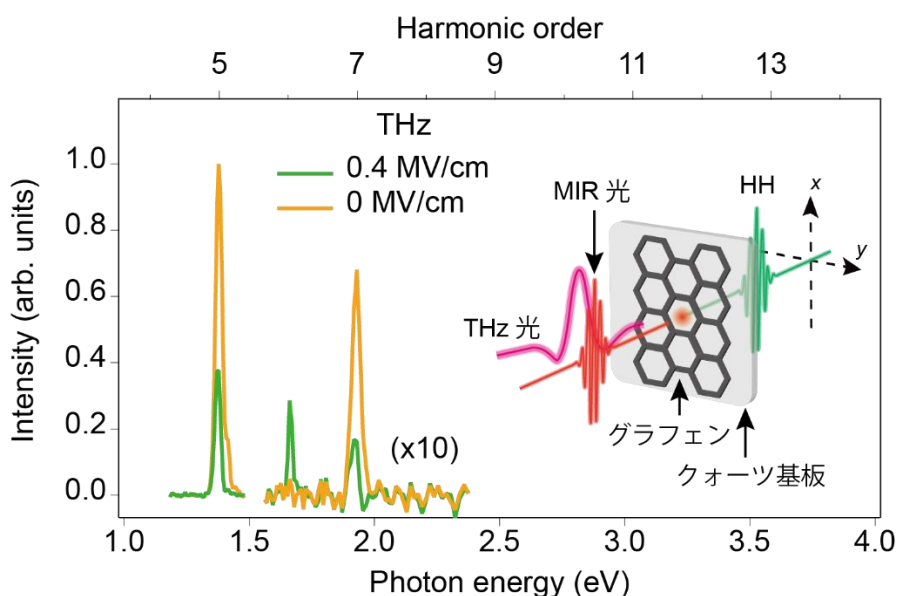


図 43 THz 励起ありとなしで観測されたグラフェン HHG スペクトル。THz パルスなしでの 5 次高調波強度を 1 として規格化している。内挿図は直線偏光 MIR 励起の場合の THz 変調 HHG 測定に使用した実験セットアップ。

4.3.2 遅延時間依存性

次に、THz パルスと MIR パルスの遅延時間を変化させて、このグラフェンシートからの高調波の変化を詳しく調べた (図 44)。実線の曲線は積分された高調波のピーク強度であり、破線は比較のための THz 強度 I_{THz} を示している。奇数次である 5 次と 7 次の高調波減少は THz 強度の増加に伴って進むが、その影響は時間的に対称ではない。これは明らかに THz パルスの電場効果ではない変化で、奇数次高調波の減少が蓄積されたポピュレーション由来であることを示す。この奇数次高調波強度の回復時間は、グラフェンにおけるホットな電子の冷却と同じ時間スケールであることから [99]、このデータは、THz 照射による奇数次高調波の強度低下が電子の熱化に関係していることを示唆している。

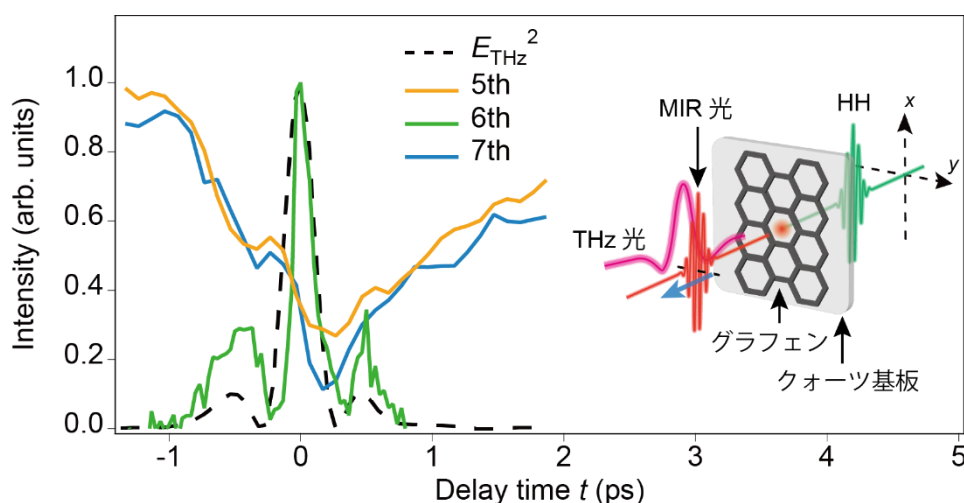


図 44 HHG に対する励起 THz パルスと MIR パルスの遅延時間依存性。THz パルスのピーク電場と MIR パルスのピーク強度が一致する時間を時間原点とした。奇数次の高調波は THz 励起なしでの強度を 1 として規格化、偶数次の高調波はピーク強度を 1 として規格化している。

一方で、6 次高調波強度の遅延時間依存性は THz 電場の 2 乗に追従する振る舞いを示す。THz 電場の振動の時間スケールは 1 ps 程度で、MIR パルスのパルス幅 80 fs よりも十分長く、MIR 電場に対して THz 電場は静的な電場として振る舞うと考えられる。静電場が存在する場合、励起光の周波数を ω_0 として、偶数次 (今回の場合は 6 次) の高調波周波数

の非線形分極 $P_{6\omega_0}$ は励起光電場 E_{THz} を用いて次のように表すことができる [89,95]。

$$P_{6\omega} \propto \chi^{(7)} E_{\text{THz}} E_{\text{MIR}}^6 \quad (29)$$

ここで、 $\chi^{(7)}$ は7次の非線形感受率である。高調波強度は分極の2乗に比例するので、摂動論では偶数次の高調波強度は THz 電場の2乗に比例する。6次高調波強度と E_{THz}^2 のサイドピークが重ならないのは、非摂動 HHG によるものだと考えられる。

4.3.3 中赤外パルス偏光依存性

さらに、励起 MIR パルスの偏光を回転し、THz パルスの偏光との相対角を変化させ、そのときの HHG の応答を観測した (図 45)。MIR パルスと THz パルスの遅延時間は $t = 0$ とした。偶数次である6次高調波強度の MIR 偏光依存性は THz と平行な MIR の偏光方向でピークを持つ。この結果は、偶数次高調波の発生において THz 電場のうち MIR 電場との射影成分が寄与していることを示す。式29に基づいて THz 電場の水平成分によって増強される非線形偏光の θ 依存性を予測することができる。

$$P_{6\omega} \propto \chi^{(7)} (E_{\text{THz}} \cos\theta) E_{\text{MIR}}^6 \quad (30)$$

これは、実験的に観測された挙動と一致する。一方で、奇数次高調波では THz パルスと MIR パルスの相対角によらず、等方的な高調波強度の減少を示した。これから、奇数次高調波強度の減少が THz パルスの電場効果でなく、電子の熱化による効果であることを裏付けている。

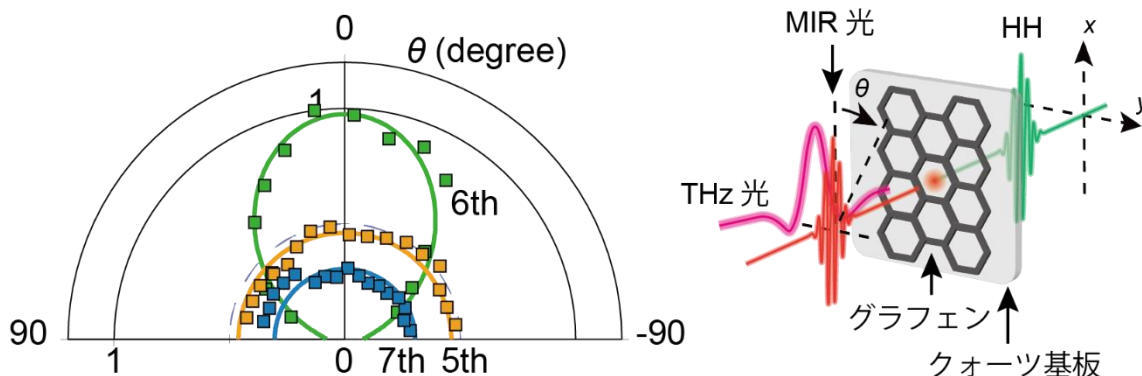


図 45 MIR パルスの偏光を回転させたときの5次、6次、7次高調波の強度。奇数次高調波強度は THz パルスなしでの強度を1として規格化している。6次高調波強度は最大強度を1として規格化している。

4.3.4 中赤外パルス楕円率依存性

グラフェン（および他のいくつかの材料）では、直線偏光 MIR パルスの代わりに楕円偏光 MIR パルスを用いると、高調波の強度が増強されることが知られている [15]。この現象のメカニズムをさらに明らかにするために、MIR パルス経路上の $\lambda/4$ 波長板を回転させて MIR パルスの楕円率を変化させ、楕円率の関数として 7 次高調波の強度を測定した。図 46 に実験セットアップを示す。駆動電場の x 成分の振幅を E_x 、 y 成分の振幅を E_y と定義する。楕円率を $\varepsilon = E_y / E_x$ と定義する。各 ε の値について、偏光楕円の長軸が x 軸に平行になるように、 $\lambda/4$ 波長板の前の $\lambda/2$ 波長板を調整した。MIR パルスの励起パワー密度はすべての ε 値で 21 GW/cm^2 であった。また、分光器の前にワイヤグリッド (WG) 偏光板を設置し、放出される高調波の水平・垂直両偏光成分の ε 依存性を測定した（対応する積分ピーク強度を I_x と I_y で示す）。

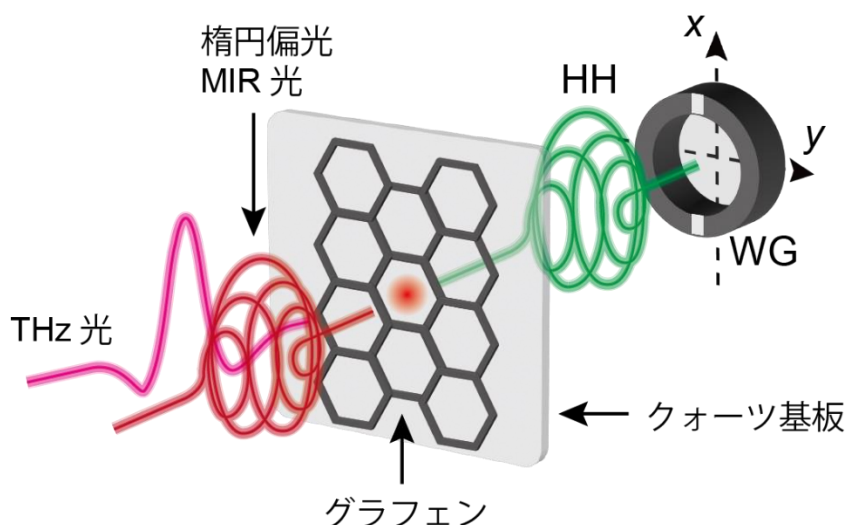


図 46 楕円偏光 MIR 励起の場合の THz 変調 HHG 測定に使用した実験セットアップ。

図 47 上図には、THz パルスによる変調なしで得られた結果を示している。ここで、 I_x （橙色のデータ）は、MIR 楕円率の増加とともに全体的に単調減少する挙動を示している。一方、 I_y （緑色のデータ）は $\varepsilon = 0.3$ 付近にピークを示し、 $\varepsilon = 0$ では I_y は I_x よりもさらに強い。THz ポンプありで得られた結果（図 47 下図）では、 $\varepsilon = 0.3$ 付近の I_y のピークがかなり小さくなっていることが分かる（データは規格化されている）。図 43b に示すよ

うに、奇数次高調波の絶対強度は THz 励起によって減少するため、規格化された I_y 値に関するこの結果は、 $\varepsilon \approx 0.3$ における I_y の絶対的な THz 誘起強度減少が、 $\varepsilon = 0$ における I_x の絶対的な THz 誘起強度減少よりも大きいことを示している。

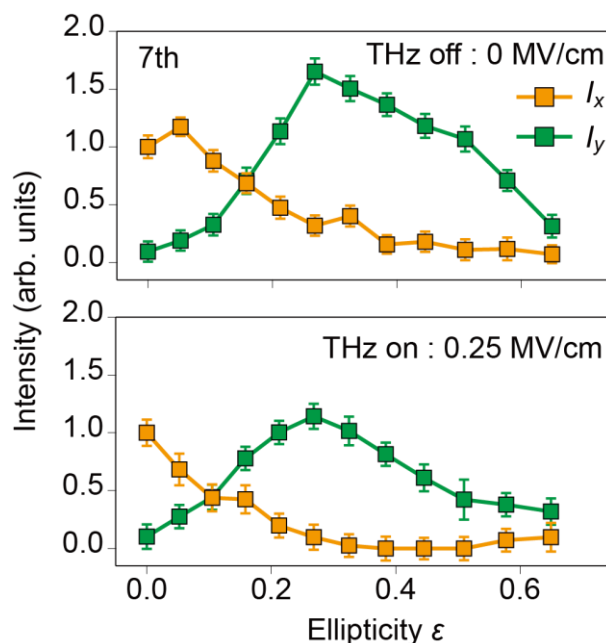


図 47 7次高調波強度の2つの偏光成分 (I_x (橙)と I_y (緑)) の THz パルスによる変調なし (上図)とあり(下図)の楕円率依存性。MIR パルスの励起パワー密度は 21 GW/cm^2 であり、 $\varepsilon = 0$ の場合は $(E_x, E_y) = (4.0 \text{ MV/cm}, 0.0 \text{ MV/cm})$ 、 $\varepsilon = 0.38$ の場合は $(3.7 \text{ MV/cm}, 1.4 \text{ MV/cm})$ の電場に相当する。

4.3.5 テラヘルツパルス強度依存性

THz 誘起奇数次高調波強度減少のメカニズムを明らかにするために、 $\varepsilon = 0.38$ の場合の 7 次高調波強度の THz 強度依存性を測定した。 $\varepsilon = 0.38$ を選んだのは、この値では 7 次高調波の x 成分がほぼゼロになるからである (図 47)。MIR 励起パワー密度は 21 GW/cm^2 に固定し、THz パルスの最大電場振幅は $0 \sim 0.4 \text{ MV/cm}$ の範囲で変化させた。図 48 は、7 次高調波強度が $E_{\text{THz,max}} = 0.027 \text{ MV/cm}$ 程度まで一定であり、その後、THz 電場振幅が増加するにつれて単調減少することを示している。 $E_{\text{THz,max}} = 0.027 \text{ MV/cm}$ のパルスは、約 900 K の電子温度になると考えられる [98]。

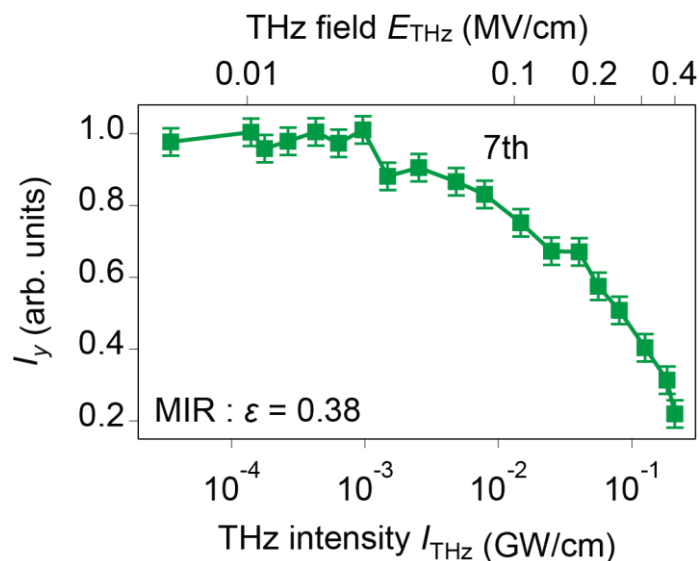


図 48 楕円偏光 MIR 励起 ($\varepsilon = 0.38$) を用いて得られた 7 次高調波強度の y 成分の THz パワー密度依存性。THz パルスなしで得られた強度に対して規格化している。

4.3.6 電子温度と高調波強度減少

グラフェンの HHG では、バンド間遷移とバンド内遷移の結合が重要であることが知られている [45]。図 49 に示すように、両方の遷移の組み合わせの結果として生成される高調波は、さまざまな量子経路を介して生成される高調波の和であると考えられる。理論的な研究により、2 種類の遷移が電場の互いに直交する成分（例えば、それぞれ x 成分と y 成分）によって誘起される場合、 k 空間におけるバンド間遷移とバンド内遷移について同様の遷移強度分布が得られることが示されており、得られた分布がよく重なることで、より効率的な結合が得られ、HHG も向上することが示されている [88]。この解釈は、HHG における各量子経路の寄与が楕円率 ε に依存することを示唆している。以下では、グラフェン中のホットな電子がどのようにしてこれらの遷移を抑制し、それによって奇数次高調波の強度を低下させるかについて議論する。

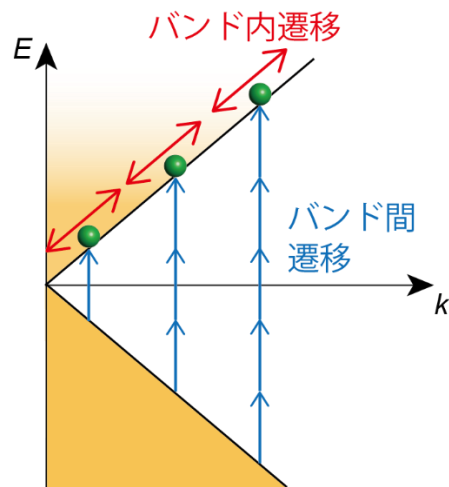


図 49 グラフェンのディラックコーンと、MIR パルスによって駆動される電子のさまざまな量子経路の図。

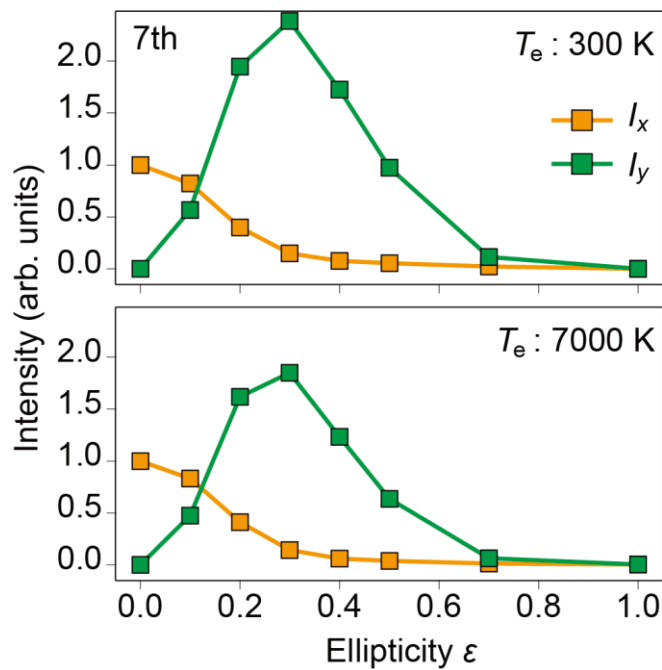


図 50 a. 0.4 MV/cm のピーク電場を持つ THz パルスとの相互作用におけるグラフェンのキャリア温度の時間依存性の計算結果。THz 電場のピークの時刻を時間原点としている。

電子温度の上昇により奇数次の高調波強度が変調されることを、量子マスター方程式を用いて理論的に計算した。まず、7次高調波強度の楕円率依存性が電子温度 T_e とどのよ

うに関係しているかを調べた。なお、以下で示すグラフェンにおける高調波強度の理論計算は筑波大学計算科学研究センターの佐藤氏に計算頂いた。理論的な方法は文献 [88,100,101] に記述されている。グラフェンの伝導率測定から、 $E_{\text{THz,max}} = 0.12 \text{ MV/cm}$ の THz パルスを用いると、 T_e が 7000 K まで上昇することが示されている [98]。そこで、 $T_e = 300 \text{ K}$ と 7000 K の楕円率依存性を計算した。図 50 はその結果を示している。 I_x は MIR 楕円率の増加とともに単調に減少するが、 I_y は $\varepsilon = 0.3$ 付近にピークを持ち、その楕円率の I_y は $\varepsilon = 0$ での I_x よりもさらに強くなる。 $T_e = 300 \text{ K}$ と 7000 K の I_y の結果を比較すると、後者では I_y のピークが著しく小さいことが分かる。これは図 47 で観測された実験結果と同じ傾向であり、楕円率依存性の変化の起源が電子の熱分布に関係していることを示している。

同じ計算手順に基づいて、 $\varepsilon = 0.38$ での 7 次高調波強度の電子温度依存性も計算した。図 51 に示す結果は、強度が減少し始める電子温度 ($\approx 900 \text{ K}$) を含めて、図 48 で実験的に観測された THz パワー密度依存性を定性的に再現している。これらの結果は、THz 照射による奇数次強度の減少が、電子の熱分布の変化に起因することを示唆している。

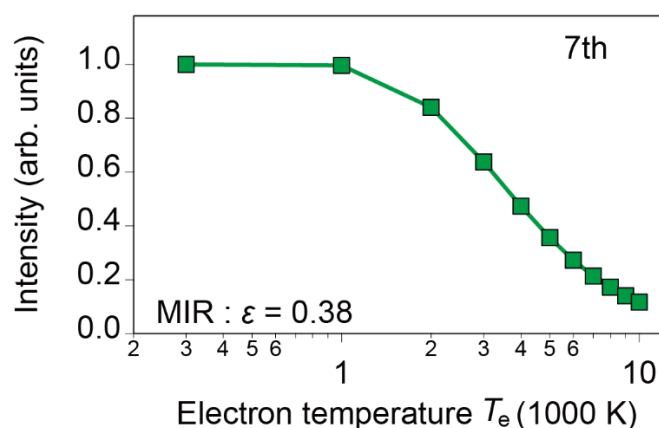


図 51 $\varepsilon = 0.38$ のグラフェンの 7 次高調波の強度の電子温度依存性を量子マスター方程式の手法を用いて計算したもの。高調波の強度は、 $T_e = 300 \text{ K}$ における強度で規格化されている。

電子の熱分布の変化がなぜ HHG を抑制するのかについて議論する。インコヒーレントなキャリア（例えば熱的に分布した電子）が HHG に及ぼす影響は、以下の光励起 HHG 実験の結果から推測できる。ZnO の HHG に関する研究 [102] では、パウリ・ブロッッキングによるバンド間遷移の抑制が議論されており、 MoS_2 と Al_2O_3 の HHG に関する 2 つの研

究では、電子のバンド内散乱（電子-電子散乱）が議論されている [103,104]。温度上昇による散乱率の変化を考慮しない我々の理論計算が、実験的に観測された傾向を再現していることから、THz パルスによる奇数次高調波強度の低下は、バンド間遷移のパウリ・ブロッッキングに起因すると考えられる。

電子の熱分布について、電子温度 T_e と電子の占有率の関係から議論する。下記のフェルミ・ディラック分布で電子のエネルギー E の関数として占有率 f_{FD} を記述できる。

$$f_{FD} = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T_e}} + 1} \quad (31)$$

ここで、 μ は化学ポテンシャル、 k_B はボルツマン定数である。図 52 に、励起光の 7 光子分のエネルギーのバンド間遷移に対応する電子準位の非占有率 $1 - f_{FD}$ を電子温度の関数でプロットしたものを示す。ただし、 $\mu = 0$ とした。非占有率は 2000 K 付近までは 1 で、即ちこの電子準位への遷移に対してパウリ・ブロッッキングの影響がないことを示しているが、2000 K 以降の電子温度では単調減少で、これはブロッッキングの効果が増大することを示している。電子温度は THz 強度に対応し、ブロッッキングの増大は HHG の減少につながるため、図 48 で観測された高調波強度減少の THz 強度に対する閾値的な振る舞いは、エネルギー準位の非占有率から理解することができる。ただし、実際の HHG においては、より低次のバンド間遷移とバンド内遷移との組み合わせで発生する過程も含まれているので [69]、必ずしも 7 光子分のエネルギー準位の占有率のみが THz 強度依存性を決定するわけではないことに注意する。ギャップレスな電子構造を持つグラフェンにおいては、THz 励起由来の熱分布により、低いエネルギー準位の占有率が大きくなり、ブロッッキングの効果によって HHG 減少が起りやすいと考えられる。実際に数 eV のバンドギャップを持つ半導体での THz 変調 HHG 実験の遅延時間依存性では奇数次に対する熱分布の影響は見られない（文献 [95]、補足資料）。

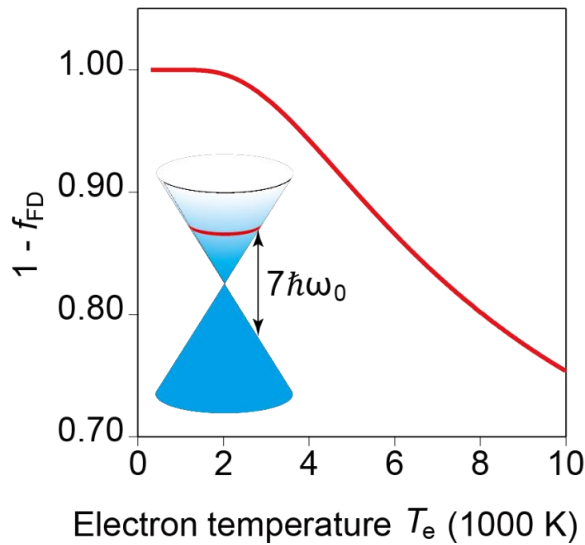


図 52 $E = 3.5\hbar\omega_0$ に対応するエネルギー準位の非占有率の電子温度依存性。ここで $\mu = 0$ とした。

楕円偏光の場合に奇数次高調波の強度が大きく減少する原因について考察する。グラフェンの電子温度 T_e を固定して考えると、式31は、ディラック点に近い伝導帯状態の占有確率が大きくなり、その結果、そのような状態へのバンド間遷移の阻止がより顕著になることを意味している。図 49 に示した様々な量子経路のうち、これらの低エネルギー状態へのバンド間遷移を経由する HHG は、高エネルギー状態へのバンド間遷移を経由する HHG よりも熱分布によって抑制される。楕円偏光 MIR 励起下では、THz 照射による強度減少が大きく、バンド間遷移の抑制は直線偏光 MIR 励起と比べてより強くなる。したがって、直線偏光 MIR 励起下での HHG 過程と比較して、楕円偏光 MIR 励起下での HHG 過程では、低エネルギー状態へのバンド間遷移がより重要になる。このことは、低エネルギー状態へのバンド間遷移を含む量子経路が、楕円偏光 MIR 励起によるグラフェンの HHG 増大の起源であることを意味している。

また、フェルミエネルギー μ が 0 でない場合、フェルミ面より上のエネルギー準位へのバンド間遷移は電子温度上昇によって抑制される一方で、ディラック点からフェルミ面までのエネルギー準位への遷移は、状態占有率の低下からむしろ増強される可能性がある。CVD で作製されたグラフェンにおけるフェルミ面は 70 meV であることが報告されており [98]、フェルミ面より下のエネルギー準位でのギャップエネルギーは $|2\mu| = 140$ meV より小さい。これは、今回の励起 MIR 光の 1 光子分のエネルギー (280 meV) と比べて小さく、バンド間遷移への影響が無視できると考えられる。

4.3.7 中赤外パルス電場依存性

グラフェンからの高調波強度の MIR 電場依存性を測定することによって、低エネルギー状態へのバンド間遷移を介した高次高調波が、熱分布によって効率的に抑制されることを確かめることができる。励起 MIR 電場を小さくすると、摂動論からより低次のバンド間遷移過程が支配的になる。そこで、ホットな電子による奇数次高調波の強度減少が MIR 電場にどのように依存するかを測定した。ここでは、奇数次高調波のうち強度が大きく、MIR 電場を小さくしても高調波強度を正確に議論できる 5 次高調波に注目した。図 53 に、THz 励起ありでの 5 次高調波強度 $I_{5,on}$ と THz 励起なしでの 5 次高調波強度 $I_{5,off}$ の比 $I_{5,on}/I_{5,off}$ を示す。ここで、THz 励起ありの場合は $E_{THz} = 0.4$ MV/cm である。THz 励起ありではこれまで通り高調波強度の減少が観測された。さらに、MIR 電場が小さくなるにつれ、5 次高調波強度の減少率が大きくなることが分かった。これは、MIR 電場が小さい場合には、低エネルギー状態への低次のバンド間遷移を介した HHG が支配的になり、より高密度なホットな電子によってバンド内遷移の抑制が強くなる予想と矛盾のない振る舞いである。バンド間遷移の次数と高調波強度の減少率の関係を確かめることができた。

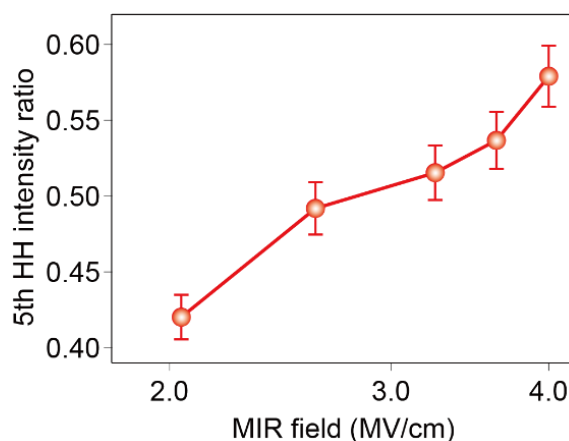


図 53 THz ポンプありとなしとの 5 次高調波の強度比 $I_{5,on}/I_{5,off}$ の MIR 電場依存性。ここで、THz パルスのピーク電場強度は 0.4 MV/cm である。

4.4 4章の結論

結論として、我々はグラフェンにおける THz 照射下での MIR 励起 HHG を初めて観測した。THz パルスは奇数次高調波と偶数次高調波に対して異なる影響を与え、前者には熱分布を変調することによってバンド間遷移を制限するように働き、後者には物質の反転対称性を崩す外部電場として働くことが分かった。また、グラフェンの持つ特異な MIR 楕円率依存性が電子温度上昇に伴うバンド間遷移のブロッキングによって変調された。楕円偏光 MIR 励起では直線偏光励起より HHG 減少が大きい。そして、ディラック点に近いエネルギー状態へのバンド間遷移は THz 励起によりブロッキングされやすい。以上から、楕円偏光 MIR 励起の場合、ディラック点に近いエネルギー状態へのバンド間遷移を含む量子経路が、直線偏光 MIR 励起と比べて HHG にとって重要であり、これらの経路が、楕円偏光 MIR 励起での HHG 増大の起源であると分かる。そして、これらの量子経路は、電子温度を上げることで強く抑制され、HHG 増大の THz による効率的な抑制につながる。この研究から、グラフェンにおけるバンド間遷移を介して HHG をピコ秒の時間スケールで制御できることが分かった。

第5章 本論文の結論

本研究では、固体からの高次高調波発生 (HHG) におけるバンド内遷移の役割に注目し、HHG 機構の解明および超高速な HHG 制御を行った。これらを研究する舞台として、量子閉じ込め効果による離散準位や線形のバンド分散かつギャップレスな電子状態が発現するナノ構造物質 (半導体ナノ粒子・グラフェン) に注目し研究を行った。ナノ構造体からの HHG の研究を通して、高効率な固体 HHG においてはバンド内遷移とバンド間遷移との結合が重要であることを明らかにした。

第 3 章では、半導体ナノ粒子を用いることにより、HHG へのバンド内遷移の寄与を明らかにし、固体における HHG 機構を議論した。半導体ナノ粒子では、電子準位が量子閉じ込め効果によって離散化し、バンド内の電子準位間の遷移 (バンド内遷移) は抑制されることが期待できる。そこで、単分散な試料合成の手法が確立されている CdSe ナノ粒子を用い、HHG の粒径依存性を測定した。HHG 効率は 3 nm より大きい CdSe ナノ粒子では一定な値を示す一方で、3 nm より小さい粒子サイズではサイズが小さくなるにつれて急激な減少を示した。HHG 効率におけるバンド内遷移の寄与を明らかにするため、CdSe より有効質量の大きい CdS に対しても HHG 効率の粒径依存性を測定した。その結果、同じ粒径で比較した場合、CdS ナノ粒子における HHG 効率の減少は、CdSe ナノ粒子と比べて小さいことを見出した。サブバンドギャップは有効質量と反比例の関係にあるため、同じ粒径で比べると CdS ナノ粒子は CdSe ナノ粒子と比べてサブバンドギャップが小さい。そのため、CdSe ナノ粒子では大きなサブバンドギャップのためにバンド内遷移が抑制され HHG が減少することを明らかにした。同時に行ったポンプ・プローブ実験からは、HHG のサイズ依存性とキャリア密度のサイズ依存性が一致することを明らかにした。これらの振る舞いが 1 次元鎖モデルを使用した理論計算でも再現することを確認した。これらの結果から、固体からの HHG の発生効率やキャリア励起効率はバンド内遷移によって決定されることを明らかにした。

第 4 章では、グラフェンを用い、THz 励起由来のホットな電子でバンド間遷移を操作することにより、高次高調波強度を高速に制御した。グラフェンのディラックコーン構造から、楕円偏光 MIR 励起下ではバンド内遷移とバンド間遷移の結合が増強され、その結果 7 次高調波強度の増大に繋がると議論されている。そこで、両遷移の結合が重要になる楕円偏光 MIR 励起下のグラフェンにおいて、THz ポンプ・MIR 励起高次高調波プローブ測定を行い、バンド内遷移とバンド間遷移の役割について調べた。まず、楕円偏光 MIR 励起との比較のために直線偏光 MIR 励起で実験を行った。MIR パルスのみでの励起ではグラフェンからの 5 次と 7 次の奇数次の高調波が観測された。一方で、THz パルスを同

時に照射すると偶数次の高調波が発生し、奇数次の高調波強度が減少した。THz パルスと MIR パルスの遅延時間を変化させると、偶数次高調波の強度は THz 電場波形に追従し、偶数次高調波の生成が THz 電場を受けたグラフェンの対称性の破れに由来していると分かる。一方で奇数次高調波強度の減少は THz パルス通過後も継続し、その緩和時間からホットな電子由来の変化であることが分かる。そして、バンド内遷移とバンド間遷移の結合により楕円偏光 MIR 励起下での高調波強度の増大が観測される 7 次高調波に注目し、その高調波強度の THz パルス照射下での MIR 楕円率依存性を測定した。楕円偏光 MIR 励起では直線偏光 MIR 励起と比べて、THz パルス照射による高調波強度の減少がより大きいことが観測された。これら奇数次高調波の減少のメカニズムは電子準位の占有率から議論することができる。THz パルスに励起されたホットな電子はフェルミ・ディラック分布に従い、低エネルギーの電子準位の占有率が高くなる。準位を占有するホットな電子によりパウリ・ブロッキングが起り、バンド間遷移が制限され、HHG が減少したと考えられる。さらに、減少率が大きい楕円偏光 MIR 励起での 7 次高調波は、より低次のバンド間遷移（とより高次のバンド内遷移の結合）を介した過程が支配的であると言える。電子温度を変化させた理論計算は、楕円偏光励起での HHG 減少を再現した。これらの結果から、バンド内でのホットな電子のエネルギー分布を介して高調波強度を制御できることが分かった。

本研究では、まずナノ粒子からの HHG を観測することにより固体からの HHG におけるバンド内遷移の重要性を明らかにした。さらに、THz パルスによりバンド内のホットな電子のエネルギー分布を操作し、MIR 駆動時のバンド間遷移を抑制することで、HHG を高速に制御出来ることを明らかにした。以上から固体 HHG においてはバンド内遷移とバンド間遷移との結合が重要であることが分かった。

最後に、今後の展望と課題を述べる。HHG と非線形キャリア励起が密接に関連していることを述べた。キャリア励起による光絶縁破壊はレーザーアブレーションを用いた物質加工の主なメカニズムである。特に、超短パルスによる非線形なキャリア励起は、表面微細加工に重要な役割を果たすことが議論されている [83,105]。まず、フェムト秒レーザーによる微細加工は熱効果を抑制できるという特徴がある [106–108]。そして、非共鳴な光による多光子励起を加工に用いることで、破壊が集光された光の焦点付近に限定され、局所的な加工が可能となる [109]。これらは、高効率な表面微細加工のためには、効率的な非線形キャリア励起の手法開発が重要であることを示している。本研究を通じて、非線形キャリア励起におけるバンド内遷移の重要性がより明らかになった。高次高調波発生におけるバンド内遷移を制御する手法として、例えば波長の異なる 2 つの光による励起などが提案されている [82]。このような手法は、高調波発生の制御にとどまらず、新

しい効率的な表面微細加工技術に繋がることを期待できる。

謝辞

本論文は、京都大学大学院 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野 光駆動固体物性（旧：ナノ構造光物性） 金光研究室において、令和 3 年から 3 年間かけて行った研究をまとめたものです。

指導教員である金光義彦教授には、データ報告会などで研究提案や試料に関するアドバイスを、様々なサポートを頂きました。私の拙い文章や発表に対して、丁寧にご指導いただき、学会発表や論文投稿など数多くの経験を積ませていただきました。

廣理英基准教授には、実験計画から論文執筆に至るまで、本当に多くのことを教えていただきました。修士課程から初めて光物性の研究を行う私に、何が足りないのか、何をしなければいけないのかを明確に指摘くださり、5 年間にわたって私の研究生活を導いていただきました。申請書や論文の執筆の際には、時間を問わず対応くださいました。

田原弘量特定准教授には、実験結果の考察や輪読会で様々な理論的サポートを頂きました。研究で詰まっているときに離れの実験棟まで来て話を聞いてくださったことは忘れません。山田琢允特定助教には、データ解析から測定プログラムまで、非常にお世話になりました。半田岳人元特定助教には、研究で困ったことなど何度も相談にのっていただきました。関口文哉元特定助教には、同じ実験棟のメンバーとして、実験の些細なことから結果の考察まで、大変お世話になりました。また、趣味の近い関口さんとの会話が、厳しい研究生活の癒しでした。湯本郷助教には、データ報告会や雑誌会などで様々な指摘を頂き、実験の考察が深まりました。先輩の佐成晏之氏には何も分からない私に実験の手法を一から教えていただきました。元特定助教の林寛氏、元研究員の Gong Chen 氏、先輩の小原慧一氏、正田宗二朗氏、同期の媚山悦企君、張健一君、章振亜君、後輩の東村智佳さん、坂本実君、丸山慶君、大穀裕介君には日々の研究生活で大変お世話になりました。永田貴美子技術補佐員には、研究における事務手続きで大変お世話になりました。

寺西研の佐藤良太特定助教、猿山雅亮特定准教授には、今回の実験で使用したナノ粒子試料を全て合成していただきました。若宮研の岩崎保子研究員には、アルゴンラインの使用で大変お世話になりました。量研の石井順久氏には、OPA の作製方法を一から丁寧に教えていただきました。筑波大の佐藤駿丞助教には、高調波計算についての計算や議論をしていただきました。ライス大の河野淳一郎教授には、卓越大学院プログラムにおいて私の博士課程での研究を評価していただきました。この場を借りて深く感謝申し上げます。

最後に、この 5 年間の研究生活を支えて頂いた家族、友人に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] A. McPherson, G. Gibson, H. Jara, U. Johann, T. S. Luk, I. A. McIntyre, K. Boyer, and C. K. Rhodes, *Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases*, J. Opt. Soc. Am. B **4**, 595 (1987).
- [2] M. Ferray, A. L'Huillier, X. F. Li, L. A. Lompre, G. Mainfray, and C. Manus, *Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases*, J. Phys. B **21**, L31 (1988).
- [3] P. B. Corkum, *Plasma perspective on strong field multiphoton ionization*, Phys. Rev. Lett. **71**, 1994 (1993).
- [4] C. Winterfeldt, C. Spielmann, and G. Gerber, *Colloquium: Optimal control of high-harmonic generation*, Rev. Mod. Phys. **80**, 117 (2008).
- [5] E. J. Takahashi, T. Kanai, Y. Nabekawa, and K. Midorikawa, *10 mJ class femtosecond optical parametric amplifier for generating soft x-ray harmonics*, Appl. Phys. Lett. **93**, 041111 (2008).
- [6] M. Hentschel, R. Kienberger, C. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz, *Attosecond metrology*, Nature **414**, 509 (2001).
- [7] P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Augé, P. Balcou, H. G. Muller, and P. Agostini, *Observation of a train of attosecond pulses from high harmonic generation*, Science **292**, 1689 (2001).
- [8] A. Baltuška, T. Udem, M. Uiberacker, M. Hentschel, E. Goulielmakis, C. Gohle, R. Holzwarth, V. S. Yakovlev, A. Scrinzi, T. W. Hänsch, and F. Krausz, *Attosecond control of electronic processes by intense light fields*, Nature **421**, 611 (2003).
- [9] J. Itatani, J. Lavesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pépin, J. C. Kieffer, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve, *Tomographic imaging of molecular orbitals*, Nature **432**, 867 (2004).
- [10] O. Smirnova, Y. Mairesse, S. Patchkovskii, N. Dudovich, D. Villeneuve, P. Corkum, and M. Y. Ivanov, *High harmonic interferometry of multi-electron dynamics in molecules*, Nature **460**, 972 (2009).
- [11] E. Goulielmakis, Z. H. Loh, A. Wirth, R. Santra, N. Rohringer, V. S. Yakovlev, S. Zherebtsov, T. Pfeifer, A. M. Azzeer, M. F. Kling, S. R. Leone, and F. Krausz, *Real-time observation of valence electron motion*, Nature **466**, 739 (2010).
- [12] A. H. Chin, O. G. Calderón, and J. Kono, *Extreme midinfrared nonlinear optics in semiconductors*, Phys. Rev. Lett. **86**, 3292 (2001).
- [13] S. Ghimire, A. D. Dichiara, E. Sistrunk, P. Agostini, L. F. Dimauro, and D. A. Reis, *Observation of high-order harmonic generation in a bulk crystal*, Nat. Phys. **7**, 138 (2011).

- [14] O. Schubert, M. Hohenleutner, F. Langer, B. Urbanek, C. Lange, U. Huttner, D. Golde, T. Meier, M. Kira, S. W. Koch, and R. Huber, *Sub-cycle control of terahertz high-harmonic generation by dynamical Bloch oscillations*, Nat. Photonics **8**, 119 (2014).
- [15] N. Yoshikawa, T. Tamaya, and K. Tanaka, *High-harmonic generation in graphene enhanced by elliptically polarized light excitation*, Science **356**, 736 (2017).
- [16] G. Vampa, T. J. Hammond, N. Thiré, B. E. Schmidt, F. Légaré, C. R. McDonald, T. Brabec, and P. B. Corkum, *Linking high harmonics from gases and solids*, Nature **522**, 462 (2015).
- [17] M. Hohenleutner, F. Langer, O. Schubert, M. Knorr, U. Huttner, S. W. Koch, M. Kira, and R. Huber, *Real-time observation of interfering crystal electrons in high-harmonic generation*, Nature **523**, 572 (2015).
- [18] M. Garg, M. Zhan, T. T. Luu, H. Lakhotia, T. Klostermann, A. Guggenmos, and E. Goulielmakis, *Multi-petahertz electronic metrology*, Nature **538**, 359 (2016).
- [19] G. Ndabashimiye, S. Ghimire, M. Wu, D. A. Browne, K. J. Schafer, M. B. Gaarde, and D. A. Reis, *Solid-state harmonics beyond the atomic limit*, Nature **534**, 520 (2016).
- [20] Y. S. You, D. A. Reis, and S. Ghimire, *Anisotropic high-harmonic generation in bulk crystals*, Nat. Phys. **13**, 345 (2017).
- [21] N. Tancogne-Dejean, O. D. Mücke, F. X. Kärtner, and A. Rubio, *Ellipticity dependence of high-harmonic generation in solids originating from coupled intraband and interband dynamics*, Nat. Commun. **8**, 745 (2017).
- [22] C. Heide, Y. Kobayashi, D. R. Baykusheva, D. Jain, J. A. Sobota, M. Hashimoto, P. S. Kirchmann, S. Oh, T. F. Heinz, D. A. Reis, and S. Ghimire, *Probing topological phase transitions using high-harmonic generation*, Nat. Photonics **16**, 620 (2022).
- [23] F. Sekiguchi, M. Sakamoto, K. Nakagawa, H. Tahara, S. A. Sato, H. Hirori, and Y. Kanemitsu, *Enhancing high harmonic generation in GaAs by elliptically polarized light excitation*, Phys. Rev. B **108**, 205201 (2023).
- [24] T. T. Luu, M. Garg, S. Yu. Kruchinin, A. Moulet, M. T. Hassan, and E. Goulielmakis, *Extreme ultraviolet high-harmonic spectroscopy of solids*, Nature **521**, 498 (2015).
- [25] F. Langer, M. Hohenleutner, U. Huttner, S. W. Koch, M. Kira, and R. Huber, *Symmetry-controlled temporal structure of high-harmonic carrier fields from a bulk crystal*, Nat. Photonics **11**, 227 (2017).
- [26] A. J. Uzan, G. Orenstein, Á. Jiménez-Galán, C. McDonald, R. E. F. Silva, B. D. Bruner, N. D. Klimkin, V. Blanchet, T. Arusi-Parpar, M. Krüger, A. N. Rubtsov, O. Smirnova, M. Ivanov, B. Yan, T. Brabec, and N. Dudovich, *Attosecond spectral singularities in solid-state high-harmonic generation*, Nat. Photonics **14**, 183 (2020).
- [27] A. J. Uzan-Narovlansky, Á. Jiménez-Galán, G. Orenstein, R. E. F. Silva, T. Arusi-Parpar, S.

- Shames, B. D. Bruner, B. Yan, O. Smirnova, M. Ivanov, and N. Dudovich, *Observation of light-driven band structure via multiband high-harmonic spectroscopy*, Nat. Photonics **16**, 428 (2022).
- [28] F. Sekiguchi, G. Yumoto, H. Hirori, and Y. Kanemitsu, *Polarization anomaly in high harmonics in the crossover region between perturbative and extreme nonlinearity in GaAs*, Phys. Rev. B **106**, L241201 (2022).
- [29] F. H. M. Faisal and J. Z. Kamiński, *Floquet-Bloch theory of high-harmonic generation in periodic structures*, Phys. Rev. A **56**, 748 (1997).
- [30] D. Golde, T. Meier, and S. W. Koch, *High harmonics generated in semiconductor nanostructures by the coupled dynamics of optical inter- and intraband excitations*, Phys. Rev. B **77**, 075330 (2008).
- [31] G. Vampa, C. R. McDonald, G. Orlando, D. D. Klug, P. B. Corkum, and T. Brabec, *Theoretical analysis of high-harmonic generation in solids*, Phys. Rev. Lett. **113**, 073901 (2014).
- [32] S. V Gaponenko, *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
- [33] Al. L. Efros and A. L. Efros, *Interband light absorption in semiconductor spheres*, Sov. Physics. Semicond. **16**, 772 (1982).
- [34] L. E. Brus, *A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites*, J. Chem. Phys. **79**, 5566 (1983).
- [35] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, *Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE ($E = S, Se, Te$) semiconductor nanocrystallites*, J. Am. Chem. Soc. **115**, 8706 (1993).
- [36] A. Henglein, *Photo-degradation and fluorescence of colloidal-cadmium sulfide in aqueous solution*, Phys. Chem. **86**, 301 (1982).
- [37] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, and A. K. Geim, *Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer*, Phys. Rev. Lett. **100**, 016602 (2008).
- [38] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*, Science **321**, 385 (2008).
- [39] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, *Superior thermal conductivity of single-layer graphene*, Nano Lett. **8**, 902 (2008).
- [40] S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan, E. P. Pokatilov, D. L. Nika, A. A. Balandin, W. Bao, F. Miao, and C. N. Lau, *Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits*, Appl. Phys. Lett. **92**, 151911

- (2008).
- [41] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Electric field effect in atomically thin carbon films*, **306**, 666 (2004).
- [42] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. Il Song, Y. J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J. H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima, *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 574 (2010).
- [43] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, and B. H. Hong, *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*, *Nature* **457**, 706 (2009).
- [44] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *The electronic properties of graphene*, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [45] S. Cha, M. Kim, Y. Kim, S. Choi, S. Kang, H. Kim, S. Yoon, G. Moon, T. Kim, Y. W. Lee, G. Y. Cho, M. J. Park, C. J. Kim, B. J. Kim, J. D. Lee, M. H. Jo, and J. Kim, *Gate-tunable quantum pathways of high harmonic generation in graphene*, *Nat. Commun.* **13**, 6630 (2022).
- [46] H. A. Hafez, S. Kovalev, J. C. Deinert, Z. Mics, B. Green, N. Awari, M. Chen, S. Germanskiy, U. Lehnert, J. Teichert, Z. Wang, K. J. Tielrooij, Z. Liu, Z. Chen, A. Narita, K. Müllen, M. Bonn, M. Gensch, and D. Turchinovich, *Extremely efficient terahertz high-harmonic generation in graphene by hot Dirac fermions*, *Nature* **561**, 507 (2018).
- [47] S. Tani, F. Blanchard, and K. Tanaka, *Ultrafast carrier dynamics in graphene under a high electric field*, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 166603 (2012).
- [48] B. Cheng, N. Kanda, T. N. Ikeda, T. Matsuda, P. Xia, T. Schumann, S. Stemmer, J. Itatani, N. P. Armitage, and R. Matsunaga, *Efficient terahertz harmonic generation with coherent acceleration of electrons in the Dirac semimetal Cd_3As_2* , *Phys. Rev. Lett.* **124**, 117402 (2020).
- [49] Z. Heiner, V. Petrov, G. Steinmeyer, M. J. J. Vrakking, and M. Mero, *100-kHz, dual-beam OPA delivering high-quality, 5-cycle angular-dispersion-compensated mid-infrared idler pulses at $3.1 \mu\text{m}$* , *Opt. Express* **26**, 25793 (2018).
- [50] H. He, Z. Wang, C. Hu, J. Jiang, S. Qin, P. He, N. Zhang, P. Yang, Z. Li, and Z. Wei, *520- μJ mid-infrared femtosecond laser at $2.8 \mu\text{m}$ by 1-kHz KTA optical parametric amplifier*, *Appl. Phys. B* **124**, 31 (2018).
- [51] Y. Sanari, F. Sekiguchi, K. Nakagawa, N. Ishii, Y. Kanemitsu, and H. Hirori, *Generation of wavelength-tunable few-cycle pulses in the mid-infrared at repetition rates up to 10 kHz*,

- Opt. Lett. **46**, 5280 (2021).
- [52] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics 3rd Edn* (Academic Press, 2008).
- [53] D. L. Fenimore, K. L. Schepler, U. B. Ramabadran, and S. R. McPherson, *Infrared corrected Sellmeier coefficients for potassium titanyl arsenate*, J. Opt. Soc. Am. B **12**, 794 (1995).
- [54] R. Trebino, K. W. DeLong, D. N. Fittinghoff, J. N. Sweetser, M. A. Krumbügel, B. A. Richman, and D. J. Kane, *Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating*, Rev. Sci. Instrum. **68**, 3277 (1997).
- [55] K. Nakagawa, N. Ishii, Y. Kanemitsu, and H. Hirori, *Mid-infrared pulse generation using multi-plate white-light generation and optical parametric amplification in LiGaS₂ crystals*, Appl. Phys. Express **16**, 032001 (2023).
- [56] J. Hebling, G. Almasi, I. Kozma, and J. Kuhl, *Velocity matching by pulse front tilting for large area THz-pulse generation*, Opt. Express **10**, 1161 (2002).
- [57] H. Hirori, A. Doi, F. Blanchard, and K. Tanaka, *Single-cycle terahertz pulses with amplitudes exceeding 1 MV/cm generated by optical rectification in LiNbO₃*, Appl. Phys. Lett. **98**, 091106 (2011).
- [58] W. Kuehn, P. Gaal, K. Reimann, M. Woerner, T. Elsaesser, and R. Hey, *Coherent ballistic motion of electrons in a periodic potential*, Phys. Rev. Lett. **104**, 146602 (2010).
- [59] H. Haug and S. W. Koch, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors* (World Scientific, 2004).
- [60] S. T. Cundiff, A. Knorr, J. Feldmann, S. W. Koch, E. O. Göbel, and H. Nickel, *Rabi flopping in semiconductors*, Phys. Rev. Lett. **73**, 1178 (1994).
- [61] O. D. Mücke, T. Tritschler, M. Wegener, U. Morgner, and F. X. Kärtner, *Role of the carrier-envelope offset phase of few-cycle pulses in nonperturbative resonant nonlinear optics*, Phys. Rev. Lett. **89**, 127401 (2002).
- [62] F. Schlaepfer, M. Lucchini, S. A. Sato, M. Volkov, L. Kasmi, N. Hartmann, A. Rubio, L. Gallmann, and U. Keller, *Attosecond optical-field-enhanced carrier injection into the gaas conduction band*, Nat. Phys. **14**, 560 (2018).
- [63] A. Schiffrin, T. Paasch-Colberg, N. Karpowicz, V. Apalkov, D. Gerster, S. Mühlbrandt, M. Korbman, J. Reichert, M. Schultze, S. Holzner, J. V. Barth, R. Kienberger, R. Ernstorfer, V. S. Yakovlev, M. I. Stockman, and F. Krausz, *Optical-field-induced current in dielectrics*, Nature **493**, 70 (2013).
- [64] M. Schultze, E. M. Bothschafter, A. Sommer, S. Holzner, W. Schweinberger, M. Fiess, M. Hofstetter, R. Kienberger, V. Apalkov, V. S. Yakovlev, M. I. Stockman, and F. Krausz, *Controlling dielectrics with the electric field of light*, Nature **493**, 75 (2013).

- [65] A. Sommer, E. M. Bothschafter, S. A. Sato, C. Jakubeit, T. Latka, O. Razskazovskaya, H. Fattahi, M. Jobst, W. Schweinberger, V. Shirvanyan, V. S. Yakovlev, R. Kienberger, K. Yabana, N. Karpowicz, M. Schultze, and F. Krausz, *Attosecond nonlinear polarization and light-matter energy transfer in solids*, Nature **534**, 86 (2016).
- [66] T. Higuchi, C. Heide, K. Ullmann, H. B. Weber, and P. Hommelhoff, *Light-field-driven currents in graphene*, Nature **550**, 224 (2017).
- [67] F. Wang, J. Shan, M. A. Islam, I. P. Herman, M. Bonn, and T. F. Heinz, *Exciton polarizability in semiconductor nanocrystals*, Nat. Mater. **5**, 861 (2006).
- [68] C. R. McDonald, K. S. Amin, S. Aalmalki, and T. Brabec, *Enhancing high harmonic output in solids through quantum confinement*, Phys. Rev. Lett. **119**, 183902 (2017).
- [69] K. Nakagawa, H. Hirori, S. A. Sato, H. Tahara, F. Sekiguchi, G. Yumoto, M. Saruyama, R. Sato, T. Teranishi, and Y. Kanemitsu, *Size-controlled quantum dots reveal the impact of intraband transitions on high-order harmonic generation in solids*, Nat. Phys. **18**, 874 (2022).
- [70] K. Nakagawa, H. Hirori, Y. Sanari, F. Sekiguchi, R. Sato, M. Saruyama, T. Teranishi, and Y. Kanemitsu, *Interference effects in high-order harmonics from colloidal perovskite nanocrystals excited by an elliptically polarized laser*, Phys. Rev. Mater. **5**, 016001 (2021).
- [71] S. Kim, H. Mizuno, M. Saruyama, M. Sakamoto, M. Haruta, H. Kurata, T. Yamada, K. Domen, and T. Teranishi, *Phase segregated $Cu_{2-x}Se/Ni_3Se_4$ bimetallic selenide nanocrystals formed through the cation exchange reaction for active water oxidation precatalysts*, Chem. Sci. **11**, 1523 (2020).
- [72] J. L. Fenton, B. C. Steimle, and R. E. Schaak, *Tunable intraparticle frameworks for creating complex heterostructured nanoparticle libraries*, Science **360**, 513 (2018).
- [73] J. Li, J. Chen, Y. Shen, and X. Peng, *Extinction coefficient per CdE ($E = Se$ or S) unit for zinc-blende CdE nanocrystals*, Nano Res. **11**, 3991 (2018).
- [74] J. J. Li, Y. A. Wang, W. Guo, J. C. Keay, T. D. Mishima, M. B. Johnson, and X. Peng, *Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction*, J. Am. Chem. Soc. **125**, 12567 (2003).
- [75] W. W. Yu and X. Peng, *Formation of high-quality CdS and other II-VI semiconductor nanocrystals in noncoordinating solvents: tunable reactivity of monomers*, Angew. Chemie Int. Ed. **41**, 2368 (2002).
- [76] V. I. Klimov, J. A. McGuire, R. D. Schaller, and V. I. Rupasov, *Scaling of multiexciton lifetimes in semiconductor nanocrystals*, Phys. Rev. B **77**, 195324 (2008).
- [77] H. Tahara, M. Sakamoto, T. Teranishi, and Y. Kanemitsu, *Quantum coherence of multiple*

- excitons governs absorption cross-sections of PbS/CdS core/shell nanocrystals*, Nat. Commun. **9**, 3179 (2018).
- [78] H. Liu, Y. Li, Y. S. You, S. Ghimire, T. F. Heinz, and D. A. Reis, *High-harmonic generation from an atomically thin semiconductor*, Nat. Phys. **13**, 262 (2017).
- [79] L. Keldysh, *Ionization in the field of a strong electromagnetic wave*, Sov. Phys. JETP **20**, 1307 (1965).
- [80] M. Sivi, M. Taucer, G. Vampa, K. Johnston, A. Staudte, A. Y. Naumov, D. M. Villeneuve, C. Ropers, and P. B. Corkum, *Tailored semiconductors for high-harmonic optoelectronics*, Science **357**, 303 (2017).
- [81] M. Ludwig, G. Aguirregabiria, F. Ritzkowski, T. Rybka, D. C. Marinica, J. Aizpurua, A. G. Borisov, A. Leitenstorfer, and D. Brida, *Sub-femtosecond electron transport in a nanoscale gap*, Nat. Phys. **16**, 341 (2020).
- [82] Y. Sanari, T. Otobe, Y. Kanemitsu, and H. Hirori, *Modifying angular and polarization selection rules of high-order harmonics by controlling electron trajectories in k-space*, Nat. Commun. **11**, 3069 (2020).
- [83] M. Lenzner, J. Krüger, S. Sartania, Z. Cheng, C. Spielmann, G. Mourou, and F. Kautek, *Femtosecond optical breakdown in dielectrics*, Phys. Rev. Lett. **80**, 4076 (1998).
- [84] P. Jürgens, B. Liewehr, B. Kruse, C. Peltz, D. Engel, A. Husakou, T. Witting, M. Ivanov, M. J. J. Vrakking, T. Fennel, and A. Mermillod-Blondin, *Origin of strong-field-induced low-order harmonic generation in amorphous quartz*, Nat. Phys. **16**, 1035 (2020).
- [85] K. Nakagawa, W. Mao, S. A. Sato, H. Ago, A. Rubio, Y. Kanemitsu, and H. Hirori, *Hot electron effect on high order harmonic generation from graphene modulated by THz electric pulse fields*, submitted for publication.
- [86] K. S. Budil, P. Salières, M. D. Perry, and A. L'Huillier, *Influence of ellipticity on harmonic generation*, Phys. Rev. A **48**, R3437 (1993).
- [87] N. H. Burnett, C. Kan, and P. B. Corkum, *Ellipticity and polarization effects in harmonic generation in ionizing neon*, Phys. Rev. A **51**, R3418 (1995).
- [88] S. A. Sato, H. Hirori, Y. Sanari, Y. Kanemitsu, and A. Rubio, *High-order harmonic generation in graphene: Nonlinear coupling of intraband and interband transitions*, Phys. Rev. B **103**, L041408 (2021).
- [89] G. Vampa, T. J. Hammond, M. Taucer, X. Ding, X. Ropagnol, T. Ozaki, S. Delprat, M. Chaker, N. Thiré, B. E. Schmidt, F. Légaré, D. D. Klug, A. Y. Naumov, D. M. Villeneuve, A. Staudte, and P. B. Corkum, *Strong-field optoelectronics in solids*, Nat. Photonics **12**, 465 (2018).
- [90] R. W. Terhune, P. D. Maker, and C. M. Savage, *Optical harmonic generation in calcite*,

- Phys. Rev. Lett. **8**, 404 (1962).
- [91] E. Timurdogan, C. V. Poulton, M. J. Byrd, and M. R. Watts, *Electric field-induced second-order nonlinear optical effects in silicon waveguides*, Nat. Photonics **11**, 200 (2017).
- [92] D. S. Peterka, H. Takahashi, and R. Yuste, *Imaging voltage in neurons*, Neuron **69**, 9 (2011).
- [93] T. Manaka, E. Lim, R. Tamura, and M. Iwamoto, *Direct imaging of carrier motion in organic transistors by optical second-harmonic generation*, Nat. Photonics **1**, 581 (2007).
- [94] M. Fiebig, Th. Lottermoser, D. Frohlich, A. V. Goltsev, and R. V. Pisarev, *Observation of coupled magnetic and electric domains*, Nature **419**, 818 (2002).
- [95] S. Li, Y. Tang, L. Ortmann, B. K. Talbert, C. I. Blaga, Y. H. Lai, Z. Wang, Y. Cheng, F. Yang, A. S. Landsman, P. Agostini, and L. F. DiMauro, *High-order harmonic generation from a thin film crystal perturbed by a quasi-static terahertz field*, Nat. Commun. **14**, 2603 (2023).
- [96] W. Mao, A. Rubio, and S. A. Sato, *Enhancement of high-order harmonic generation in graphene by mid-infrared and terahertz fields*, ArXiv **2306.17346**, 1 (2023).
- [97] V. N. Kotov, B. Uchoa, V. M. Pereira, F. Guinea, and A. H. Castro Neto, *Electron-electron interactions in graphene: Current status and perspectives*, Rev. Mod. Phys. **84**, 1067 (2012).
- [98] Z. Mics, K. J. Tielrooij, K. Parvez, S. A. Jensen, I. Ivanov, X. Feng, K. Müllen, M. Bonn, and D. Turchinovich, *Thermodynamic picture of ultrafast charge transport in graphene*, Nat. Commun. **6**, 7655 (2015).
- [99] I. Gierz, J. C. Petersen, M. Mitrano, C. Cacho, I. C. E. Turcu, E. Springate, A. Stöhr, A. Köhler, U. Starke, and A. Cavalleri, *Snapshots of non-equilibrium Dirac carrier distributions in graphene*, Nat. Mater. **12**, 1119 (2013).
- [100] S. A. Sato, J. W. McIver, M. Nuske, P. Tang, G. Jotzu, B. Schulte, H. Hübener, U. De Giovannini, L. Mathey, M. A. Sentef, A. Cavalleri, and A. Rubio, *Microscopic theory for the light-induced anomalous Hall effect in graphene*, Phys. Rev. B **99**, 214302 (2019).
- [101] W. Mao, A. Rubio, and S. A. Sato, *Terahertz-induced high-order harmonic generation and nonlinear charge transport in graphene*, Phys. Rev. B **106**, 024313 (2022).
- [102] Z. Wang, H. Park, Y. H. Lai, J. Xu, C. I. Blaga, F. Yang, P. Agostini, and L. F. DiMauro, *The roles of photo-carrier doping and driving wavelength in high harmonic generation from a semiconductor*, Nat. Commun. **8**, 1686 (2017).
- [103] C. Heide, Y. Kobayashi, A. C. Johnson, F. Liu, T. F. Heinz, D. A. Reis, and S. Ghimire, *Probing electron-hole coherence in strongly driven 2D materials using high-harmonic generation*, Optica **9**, 512 (2022).
- [104] K. Nagai, K. Uchida, S. Kusaba, T. Endo, Y. Miyata, and K. Tanaka, *Effect of incoherent electron-hole pairs on high harmonic generation in an atomically thin semiconductor*, Phys.

- Rev. Res. **5**, 043130 (2023).
- [105] X. Yu, Q. Bian, B. Zhao, Z. Chang, P. B. Corkum, and S. Lei, *Near-infrared femtosecond laser machining initiated by ultraviolet multiphoton ionization*, Appl. Phys. Lett. **102**, 101111 (2013).
- [106] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, and A. Tünnermann, *Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids*, Appl. Phys. A **63**, 109 (1996).
- [107] R. R. Gattass and E. Mazur, *Femtosecond laser micromachining in transparent materials*, Nat. Photonics **2**, 219 (2008).
- [108] F. He, Y. Cheng, Z. Xu, Y. Liao, J. Xu, H. Sun, C. Wang, Z. Zhou, K. Sugioka, K. Midorikawa, Y. Xu, and X. Chen, *Direct fabrication of homogeneous microfluidic channels embedded in fused silica using a femtosecond laser*, Opt. Lett. **35**, 282 (2010).
- [109] E. N. Glezer, M. Milosavljevic, L. Huang, R. J. Finlay, T.-H. Her, J. P. Callan, and E. Mazur, *Three-dimensional optical storage inside transparent materials*, Opt. Lett. **21**, 2023 (1996).