

## ダイヤモンドを用いた広帯域波長変換に成功 ～新しい量子センシング技術の糸口に～

強い光と物質の相互作用に関する研究は、1960年にレーザーが開発されて以降、非線形光学分野として発展してきました。その中でも特に活発に研究されているのが高調波発生です。非線形光学結晶にレーザー光を照射した際に、その周波数の整数倍の光が放出される現象で、2倍の周波数の光が発生する場合を第二高調波発生、3倍の場合を第三高調波発生と呼びます。レーザー光の波長を変換する際に用いられます。そして近年は、光共振器や光導波路などの光通信技術としてダイヤモンド非線形光学が進展してきました。

本研究では、ダイヤモンドの表面近傍に窒素-空孔（NV）センターと呼ばれる欠陥を導入してダイヤモンド結晶の対称性を操作し、第二高調波、第三高調波発生など、広帯域の波長変換を行うことに成功しました。

この実験で波長変換の効率を評価したところ、第二高調波が第三高調波と同程度の高効率で生成されていました。その理由として、第二高調波がダイヤモンドの表面に極めて近い深さ約35nm（nmは10億分の1）の領域で発生し、第三高調波の駆動力となっていることが明らかになりました。

また、このダイヤモンド中NVセンターの非線形光学効果により、波長1350～1600nmの赤外光が、波長450～800nmの可視～近赤外光にわたる広い帯域で波長変換でき、短い波長ほどその変換効率が高いことも判明しました。

ダイヤモンド中NVセンターによる第二高調波発生、すなわち電場振幅の二乗に比例する2次の非線形光学効果が可能となれば、ダイヤモンド結晶では今までできなかった電場による屈折率変調（電気-光学効果）なども可能となり、ダイヤモンド非線形光学の新領域を開拓できます。さらに、第二高調波発生や電気-光学効果などを利用した新しい量子センシングの開発への貢献も期待されます。

### 研究代表者

筑波大学数理物質系

長谷 宗明 教授

北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 応用物理学領域

安 東秀 准教授

## 研究の背景

天然のダイヤモンド単結晶は、地球のマントルにおいて超高温かつ超高压下で生成されます。高純度のダイヤモンド単結晶は希少で高価なため、産業応用は限られていました。しかし、20世紀中頃から、不純物濃度が極めて低い高純度ダイヤモンド単結晶が人工的に安価に作製できるようになり、エレクトロニクスや光学分野で応用されるようになりました。

高純度ダイヤモンド単結晶は結晶学的に対称性が高く、空間反転対称性を持つ（対称点を中心に結晶を反転させると結晶構造が重なる）ため、非線形光学の観点では2次の非線形感受率<sup>注1</sup>）がゼロとなり、2次の非線形光学効果が発現しません。そのため、光学分野でのダイヤモンドの研究開発は、光カー効果<sup>注2</sup>）や2光子吸収<sup>注3</sup>）など、もっぱら3次の非線形光学効果を基に光共振器や光導波路に関する研究が行われてきました。応用上でも重要である2次の非線形光学効果の研究はほとんど行われて来なかったのです。しかし、最近の研究で、高純度ダイヤモンド単結晶に窒素-空孔（Nitrogen-Vacancy: NV）センター<sup>注4</sup>）と呼ばれる格子欠陥を導入することにより、欠陥準位を介したマイクロ波による発光制御が可能になり、この原理を用いた量子センシング<sup>注5</sup>）の研究が活発になっています。

今回、本研究チームは、高純度ダイヤモンド単結晶の表面近傍に NV センターを導入してダイヤモンド単結晶の対称性を操作し、第二高調波<sup>注6</sup>）および第三高調波の発生について研究しました。

## 研究内容と成果

本研究チームは、フェムト秒（1000兆分の1秒）の時間だけ赤外域の波長で瞬く超短パルスレーザー<sup>注7</sup>）を、NV センターを導入した高純度ダイヤモンド単結晶に照射し、表面近傍から発生した第三高調波に加えて、第二高調波を世界で初めて観察することに成功しました。

具体的には、波長 1350nm の赤外パルスレーザー光を励起光として照射すると、第二高調波が1/2波長の約 675nm に、また第三高調波が1/3波長の約 450nm に発生することが明らかになりました（参考図1）。この時、レーザーを照射されたダイヤモンド単結晶は紫色（赤色と青色の混成色）に発光していることが分かります（参考図1挿入写真）。

従来のダイヤモンド中 NV センターの研究では、連続発振グリーンレーザー（波長 532nm）を照射した際に、NV センターの欠陥準位を介した発光が、約 660nm を中心とした波長領域に現れることが分かっています。このような既知の発光である可能性を取り除き、今回観測された約 675nm の発光が第二高調波発生であることを確かめるため、励起レーザーの波長を掃引して波長変換特性を調べました。その結果、励起レーザーの波長の変化に応じて、第二高調波だけでなく第三高調波の発光波長が逐次変化することが確かめられました（参考図2）。これにより、今回観測された発光は、常に 660nm を中心とした波長領域に観測される従来の欠陥準位を介した発光ではなく、欠陥により結晶の対称性が崩れることによる2次の非線形光学効果、すなわち第二高調波発生であることが明らかになりました。さらに、その変換効率は短波長ほど大きくなり、最高で  $5 \times 10^{-5}$  に達することが分かりました。今回、第二高調波がダイヤモンドの表面近傍約 35nm の非常に薄い領域から発生していることを鑑みても、極めて高い変換効率であることが分かります。

また、励起レーザーの偏光角を回転させることで、第二高調波と第三高調波の発光強度の変化を調べたところ、それらの偏光角依存性は NV センターを導入する前の高純度ダイヤモンドのパターンとは明らかに異なることが分かりました（参考図3）。特に、NV センターを導入したダイヤモンドでは、第二高調波と第三高調波のパターンが若干の回転を除けば非常に似ていることが分かり（参考図3bとc）、これらのことから、第三高調波は第二高調波が駆動力になっていることも示唆されました。

## 今後の展開

本研究チームは、2次の非線形光学効果である第二高調波発生や電気-光学効果を用いた量子センシング技術を深化させ、最終的にダイヤモンドを用いたナノメートルかつ超高速時間領域（時空間極限領域）での量子センシングの研究を進めています。今後は、フェムト秒パルスレーザー技術が持つ高い時間分解能と、走査型プローブ顕微鏡<sup>注8)</sup>が持つ高い空間分解能とを組み合わせ、ダイヤモンドのNVセンターから引き出した2次の非線形光学効果が、電場や温度のセンシングに応用できることを示していきます。さらに、今回の成果は、ダイヤモンドNVセンターにより、2次の非線形光学効果のみならず、4次、6次以上の高次の非線形光学効果の開発に貢献することが期待されます。

## 参考図

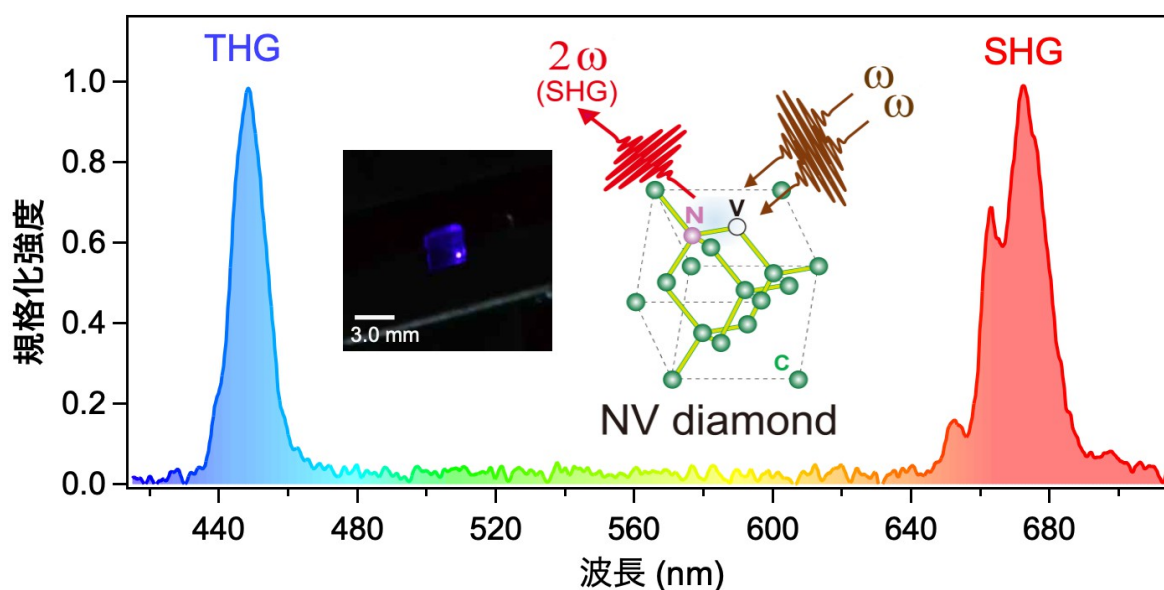


図1 本研究に用いた実験手法と結果

NVセンターを導入したダイヤモンドに波長1350nmの励起光を照射し、その発光スペクトルを分光器で測定すると、波長約675nmに第二高調波(SHG)が、また約450nmに第三高調波(THG)が発生することが分かった。これは、エネルギー $\omega$ （波長にすると1350nm）の2光子からエネルギー $2\omega$ （波長にすると675nm）の第二高調波がNVセンターによる結晶の対称性の崩れから発生していることに相当する(挿入図)。

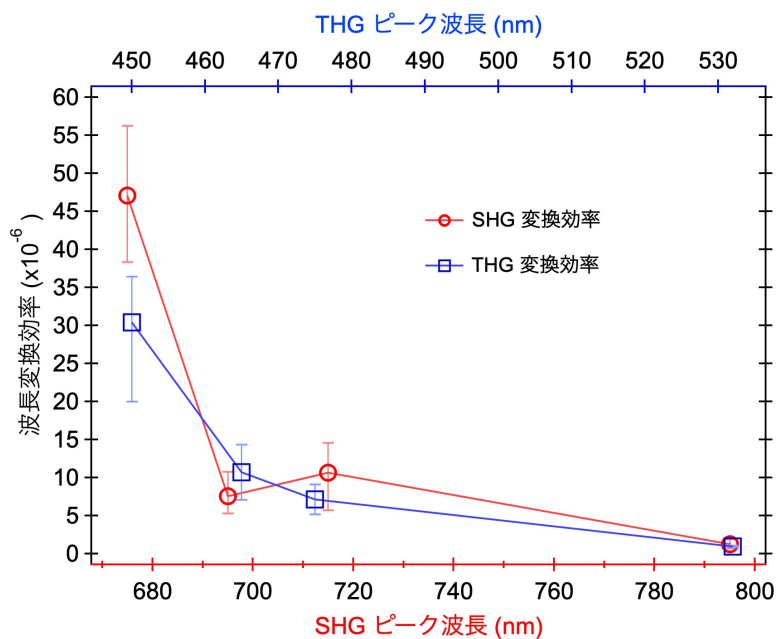


図2 変換効率の発光波長依存性

第二高調波(SHG)と第三高調波(THG)の変換効率を励起レーザーの波長を変化させて記録した。

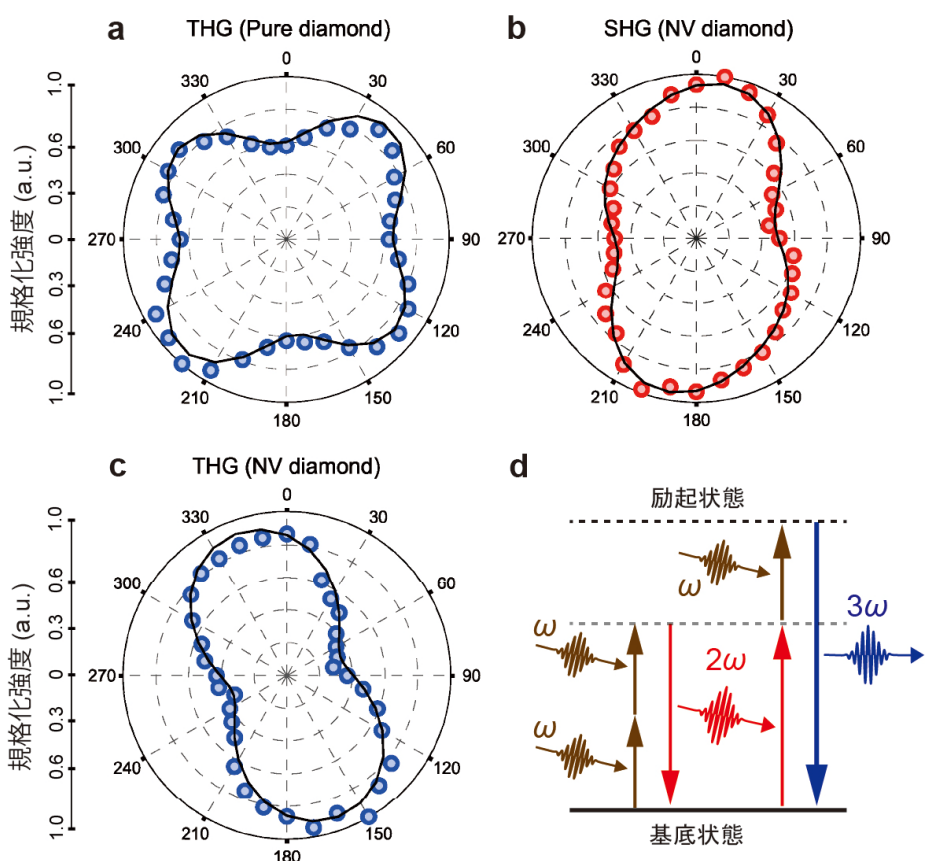


図3 発光強度の励起光偏光角依存性とエネルギーダイアグラム

高純度ダイヤモンド (Pure diamond) (a)および NV センターを導入したダイヤモンド (NV diamond) において、第二高調波(SHG) (b)と第三高調波(THG) (c)の発光強度の励起光偏光角依存性をプロットしたもの。(d) 第二高調波発生から第三高調波発生へ向かうエネルギーダイアグラムを示す。

## 用語解説

### 注1) 非線形感受率

物質の光への応答は、パルスレーザー光のように光電場振幅が大きくなると振幅に比例せず、非線形な非線形光学効果となる。非線形感受率は非線形光学効果の大きさを特徴づける光学定数である。

### 注2) 光カー効果

媒質中に光が入射した際に、媒質の屈折率が光強度に比例して変化する現象で、1875年に John Kerr によって発見された3次の非線形光学効果（電場振幅の三乗に比例する効果）の一種である。

### 注3) 2光子吸収

二つの光子が同時に媒質に吸収される現象で、3次の非線形光学効果の一種である。

### 注4) 窒素-空孔 (NV) センター

ダイヤモンドは炭素原子から構成される結晶だが、結晶中に不純物として窒素 (Nitrogen) が存在すると、すぐ隣に炭素原子の抜け穴 (空孔: Vacancy) ができることがある。この窒素と空孔が対になった「NV (Nitrogen-Vacancy) センター」は、ダイヤモンドの着色にも寄与する色中心と呼ばれる格子欠陥となる。NV センターには、周辺環境の温度や磁場の変化を極めて敏感に検知して量子状態が変わる特性があり、この特性をセンサー機能として利用することができる。このため、NV センターを持つダイヤモンドは「量子センサー」と呼ばれ、次世代の超高感度センサーとして注目されている。

### 注5) 量子センシング

量子化した準位や量子もつれなどの量子効果を利用して、磁場、電場、温度などの物理量を超高感度で計測する手法のこと。

### 注6) 第二高調波

二つの同じ周波数 (波長) を持つ光子が非線形光学結晶に入射すると、入射した光子の2倍の周波数 (半分の波長) の光を発生する現象のこと。2次の非線形光学効果 (電場振幅の二乗に比例する効果) の一種である。

### 注7) 超短パルスレーザー

パルスレーザーの中でも特にパルス幅 (時間幅) がフェムト秒以下の極めて短いレーザーのこと。光電場の振幅が極めて大きいため、2次や3次の非線形光学効果を引き起こすことができる。

### 注8) 走査型プローブ顕微鏡

小さいプローブ (探針) を試料表面に近接させ、探針を表面に沿って動かす (走査する) ことで、試料の原子レベルの表面構造のみならず、温度や磁性などの物理量も画像化できる顕微鏡である。

## 研究資金

本研究は、国立研究開発法人 科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 CREST 「ダイヤモンドを用いた時空間極限量子センシング」 (研究代表者: 長谷 宗明) による支援を受けて実施されました。

## 掲載論文

【題名】 Second-harmonic generation in bulk diamond based on inversion symmetry breaking by color centers.

(色中心による反転対称性の破れに基づくバルクダイヤモンドの第二高調波発生)

【著者名】 Aizitai Abulikemu, Yuta Kainuma, Toshu An, and Muneaki Hase

【掲載誌】 ACS Photonics



【掲載日】 2021年3月18日

【DOI】 10.1021/acsp Photonics.0c01806

問合わせ先

【研究に関すること】

長谷 宗明(ハセ ムネアキ)

筑波大学 数理物質系・物理工学域 教授

<http://bukko.bk.tsukuba.ac.jp/~mhase/indexJ.html>

安 東秀(アン トウシュウ)

北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 応用物理学領域 准教授

<https://www.an-laboratory.com>

【取材・報道に関すること】

筑波大学広報室

TEL: 029-853-2040

E-mail: [kohositu@un.tsukuba.ac.jp](mailto:kohositu@un.tsukuba.ac.jp)

北陸先端科学技術大学院大学 評価・広報室

TEL: 0761-51-1031

E-mail: [kouhou@ml.jaist.ac.jp](mailto:kouhou@ml.jaist.ac.jp)

科学技術振興機構 広報課

TEL : 03-5214-8404

E-mail : [jstkoho@jst.go.jp](mailto:jstkoho@jst.go.jp)

【JST事業に関すること】

嶋林 ゆう子 (シマバヤシ ユウコ)

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

〒102-0076 東京都千代田区五番町7 K's五番町

TEL : 03-3512-3531 FAX : 03-3222-2066

E-mail : [crest@jst.go.jp](mailto:crest@jst.go.jp)