

令和元年6月24日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03884

研究課題名(和文) 極低温下でのレーザー照射による単結晶微小物質の作製

研究課題名(英文) Fabrication of single-crystalline microspheres by laser irradiation at ultralow temperature

研究代表者

芦田 昌明 (Ashida, Masaaki)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：60240818

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：超流動ヘリウム中におけるレーザーアブレーションによって作製された半導体あるいは金属のマイクロ・ナノ粒子の表面及び内部構造、さらに光学応答を調べた。半導体マイクロ球の内部には空隙が存在すること、それにも関わらず良好な微小共振器特性が得られることを明らかとした。金属マイクロ球については、メイスナー効果を利用した磁気トラップにより、超伝導転移を示すほどの良質なものが得られることを示した。さらに、半導体ナノ粒子には明確な量子閉じ込め効果が見られる良質なものが存在することも見出した。レーザー照射における液体ヘリウムの有無による影響も調べ、真球状単結晶の生成過程を議論した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超流動ヘリウム中におけるレーザーアブレーションによって作製できる微小構造物質は、他の環境では得られない特異な性質を有するものを示すことができた。また、その特性の詳細な評価を行うと共に生成過程の情報を得た成果は、物質科学全体に独自の視点を提供するものと考えている。一方、この実験手法は未だ未解明な点が残っている超流動ヘリウムの性質を調べることに利用可能であることがわかった。成果の展開としては、微小物質の運動制御を極低温の理想環境下で行うことが挙げられる。応用としては、微小球内に存在する空隙に薬剤等を充填するなどして、マイクロな空間における輸送、例えばドラッグデリバリーなどへの展開も期待できる。

研究成果の概要(英文)：We investigated surface morphology, inner structures, and optical properties of semiconductor and metallic micro- or nano-particles fabricated by laser ablation in superfluid helium. At first, we clarified that semiconductor microspheres with voids even show whispering gallery modes in the luminescence spectrum, which indicates their excellent crystallinity, if the voids are not too large. In the case of metallic microspheres, using the magnetic trap which utilizes Meissner effect we found superconductivity of the spheres, which shows their good crystallinity. We also observed the quantum confinement effect of the fabricated semiconductor nanoparticles, which clearly shows their good crystallinity. In addition, a comparison between the laser ablation in the superfluid helium and that above the liquid surface of the helium provides us important information on the generation process of the crystalline spheres.

研究分野：光物性

キーワード：レーザーアブレーション 光プロセッシング 超流動ヘリウム 超伝導 微小共振器

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

研究代表者らは、超流動ヘリウム中で物質に高強度レーザーを照射することで、図1に示す通り、他の環境では作製が困難なミクロンサイズの真球あるいはサブミクロンサイズの真球状単結晶を作製できることを発見した。前者は高い共振器性能と発光効率を示し、微小共振器や微小レーザーとしての応用が期待された。そこで、本研究を開始した。

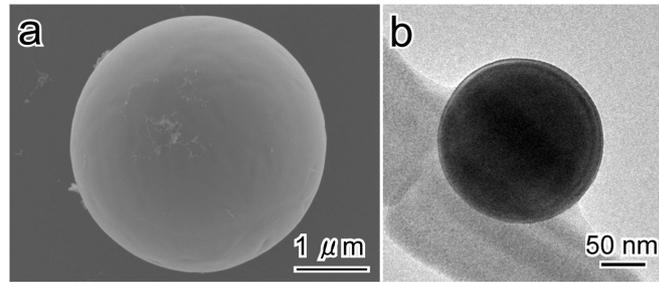


図1 a ZnO マイクロ真球の走査電子顕微鏡像
b ZnO サブミクロン真球の透過電子顕微鏡像

2. 研究の目的

超流動ヘリウム中における高強度レーザー照射によるミクロンサイズの真球状単結晶の生成過程を明らかとする。光の波長より大きな径を有する球は Whispering Gallery Mode (WGM) をもつ光共振器として動作する。特に、半導体マイクロ球は光共振器特性に加え、自身も発光するため、微小レーザーなど多くの応用が期待される。しかし、WGMに必要な高い真球性と良好な発光特性、すなわち高い結晶性の両立は難しい。結晶はへき開面を有するからである。特に、六方晶の ZnO など異方性を有する半導体の真球形状化は困難であった。しかし、超流動ヘリウム中で物質の融液を作ることにより、図2に示す通り、結晶構造が等方的あるいは異方的の如何によらず、真球状に結晶成長が生じることがわかった。この過程に関する情報に基づいて、光学応用に重要なサイズの増大、マイクロ真球作製の歩留まり、さらには形状やサイズの均一性の向上を図る。

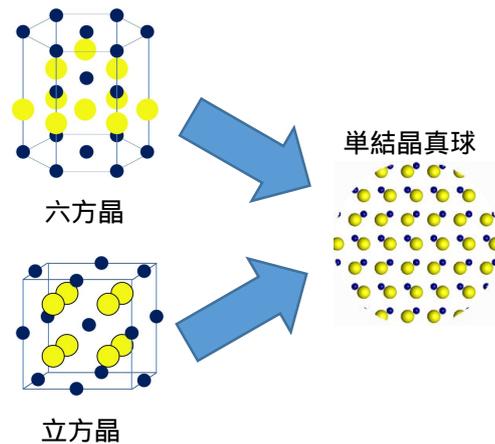


図2 真球状単結晶作製の概念図

3. 研究の方法

対象とする物質は、光学応用が期待される半導体 (ZnO, CdSe) の他、生成過程に関する情報を得るため、金属 (In, Re) も取り上げた。図3のように、標的材料と作製された微粒子を捕集する基板 (Si、石英板またはマイクログリッド) をヘリウムクライオスタット内に設置し、材料融解用レーザーとして Q スイッチ YAG レーザー (繰り返し 10Hz, パルス幅 10ns) の基本波、2 倍波、あるいは 3 倍波を用いた。

作製された微粒子はクライオスタットから取り出して走査電子顕微鏡を用いて、形状観察及びカソードルミネッセンスのスペクトル測定を行った。また、光学顕微鏡による発光スペクトルの測定も行った。さらに、集束イオンビームによって球を切断し、内部構造も観測した。そして、内部構造と光学特性の関係についても考察した。

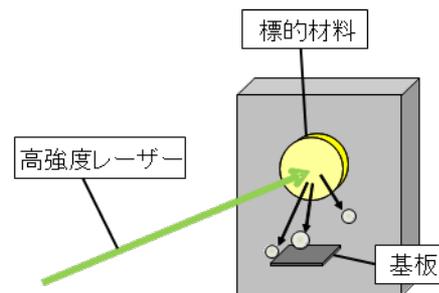


図3 レーザー照射による真球作製の実験配置

4. 研究成果

(1) 集束イオンビームによる球内部の観察

図1aに示すようなマイクロ球の場合、電子線が透過しないために内部構造の観測はできない。このため、図1bに示すサブミクロン球とは異なって、内部構造、例えば単結晶であるなどの評価が行えない。そこで、マイクロ球を集束

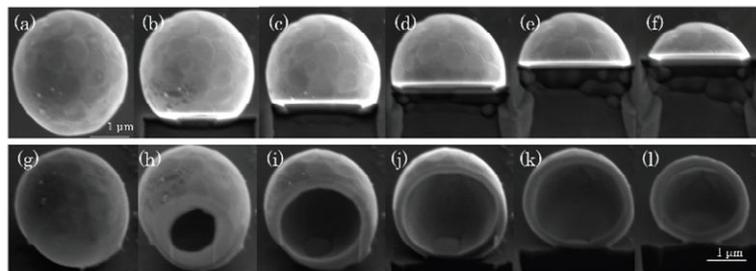


図4 集束イオンビームによる ZnO マイクロ球の切断の様子。(a)-(f)は真上から、(g)-(l)は斜め上方からの観察結果である。上下に並ぶ2つ、例えば(b)と(h)は、同一面を切断した場合である。なお、(a)と(g)は切断前の観察結果である。

イオンビームを用いて切断し、切断面の観察を行うことで、内部の状態を調べた。図4はその例である。このように、表面に近い場所から切断していくことにより、内部の構造を観察することができる。この場合は内部に大きな空隙があることがわかる。

切断する前に、カソードルミネッセンス測定により、光学応答も調べた。両方の実験を組み合わせた結果を図5に示す。(a)、(c)どちらの微小球内部にも空隙が観測された。空隙が小さい(a)が示す発光スペクトル(b)には、点線で示すようにWGMが明瞭に観測され、光学応答への影響は大きくないことがわかる。一方、球殻構造に近い(c)の発光スペクトル(d)には、WGMは明瞭には観測されなかった。このように、小さな空隙が存在しても、光学特性に影響を与えないことがあるものの、空隙の体積が大きすぎると、光学特性が劣化することが明らかとなった。

ここではZnOに対する結果のみ示したが、他の半導体、あるいはIn, Reなどの金属においても、サイズの大小、空隙の個数に違いがあるものの、同様の空隙が見られた。これは、複数のサブマイクロ球などより小さな粒子が集合して、より大きなマイクロ球が生成している可能性を示唆している。

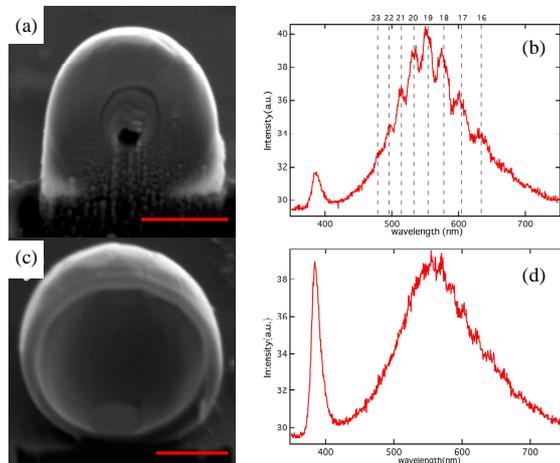


図5 集束イオンビームによって切断したZnOマイクロ球の走査電子顕微鏡像(a), (c) (横棒は各々1μmに対応)と、各々の発光スペクトル(b), (d)。(b)にはWGMが見られた。そのモード数も示す。モード数 n は自然数で、発光ピークの波長 λ_n と周長 $2\pi r$ (r は球の半径)には、近似的に $2\pi r = n\lambda_n$ の関係がある。

(2) 超伝導微粒子の作製と磁気トラップ

金属マイクロ球の品質を評価する場合、その伝導性も鍵となる。取り上げたInとReはそれぞれ3.4 K, 1.7 Kの超伝導転移温度を有し、それ以下では超伝導状態に至るものと考えられる。この状態は内部磁場を遮蔽する完全反磁性を示し、磁場を排除することで超伝導体が浮上するマイスナー効果が生じるはずである。これを利用して、超流動ヘリウム中のレーザーアブレーションで作製された超伝導微粒子を磁気トラップすることを試みた。図6に実験系の概略図を示す。N極同士を相対したネオジウム磁石を2個設置した。標的材料のアブレーションによって作製された金属微粒子が超伝導状態の場合、両磁石の midpoint 付近にトラップされることになる。温度を上昇させて転移点を超えるとマイスナー効果が生じなくなり、微粒子は落下する。それを収集するため、図6の半円状のCu板を回転させ、実験後にクライオスタットから取り出して走査電子顕微鏡で形状を観察した。この実験の結果、In, Reどちらにおいても、金属マイクロ球の磁気トラップに成功した。その転移温度は、Inにおいてはバルクに近い値であった一方、Reにおいてはバルクより高い値となった。後者では微粒子の結晶構造に変化が生じるなどして、超伝導状態の発生に重要な電子格子相互作用が増強されたためではないかと推察している。また、作製された微粒子の形状は真球に近いものであった。このように、金属マイクロ球の作製とその超伝導状態の観測に成功した。

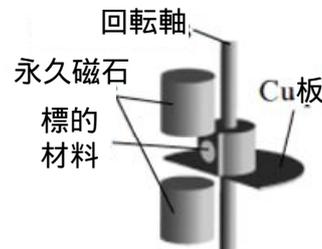


図6 超伝導微粒子の磁気トラップ概略図

(3) ナノ粒子の光学特性の確認

超流動ヘリウム中のレーザーアブレーションによって、マイクロ球以外にナノ粒子も作製されることがわかっている。但し、ナノ粒子の単一粒子としての光学特性は不明であった。そこで、光学顕微鏡を用いた単一粒子分光を行った。半導体ナノ粒子は量子閉じ込め効果によって、サイズの減少に伴う発光ピークの高エネルギー化が生じることが知られている。ここでは、この量子閉じ込め効果で可視全域をカバーできるCdSeを対象とした。その結果を図7に示す。実際に、緑色から赤色の波長範囲をカバーできており、光学特性が良好なCdSeナノ粒子を作製できていることを確認した。

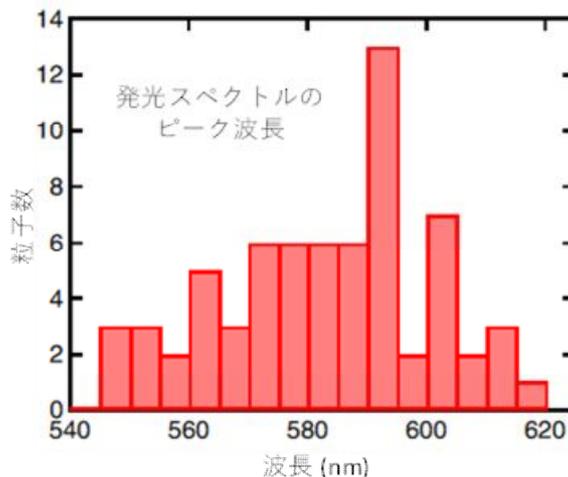


図7 CdSe量子ドットの発光波長の分布

(4) ヘリウム液面より上方でのレーザー照射による微粒子作製

これまでの超流動ヘリウム中でのレーザー照射実験に加え、ヘリウム液面より上方でレーザーアブレーションを行い、融液が液体中に落下した後に形成される微小球の構造を調べ、真球状のものも見出した。これは、微小球の生成過程に関する重要な知見である。

(5) 超流動ヘリウムの特性に関する情報の獲得

当初目論んだ成果ではないが、実験を進めるに当たって、環境場として用いた超流動ヘリウムの特性に関わる情報が得られた。磁気トラップを行った際に光照射も行うことで、超伝導粒子のトラップ位置が変化することを見出だした。光圧による影響を計算した結果、この変位は主として超流動ヘリウムの熱対流によるものであると評価した。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 15 件)

T. Kinoshita, T. Matsuda, T. Takahashi, M. Ichimiya, M. Ashida, Y. Furukawa, M. Nakayama, and H. Ishihara, Synergetic Enhancement of Light-Matter Interaction by Nonlocality and Band Degeneracy in ZnO Thin Films, *Physical Review Letters*. 122, 157401(1-5) (2019). 査読有

DOI:10.1103/PhysRevLett.122.157401.

Y. Minowa, T. Suzuki, K. Setoura, S. Ito, H. Miyasaka, M. Ashida, Single-particle photoluminescence from cadmium selenide quantum dots fabricated via laser ablation in superfluid helium, *Journal of Nanophotonics*, 13, 012506 (1-6) (2018). 査読有

DOI: 10.1117/1.JNP.13.012506.

Y. Minowa, Y. Toyota, M. Ashida, In situ tuning of whispering gallery modes of levitated silica microspheres, *Journal of the Optical Society of America B*, 34, 6, C20-24 (2017). 査読有

DOI : 10.1364/JOSAB.34.000C20.

Y. Minowa, Y. Oguni, M. Ashida, Inner structure of ZnO microspheres fabricated via laser ablation in superfluid helium, *Optics Express*, 25, 10449-10455 (2017). 査読有

DOI:10.1364/OE.25.010449.

Y. Takahashi, J. Suzuki, N. Yoneyama, Y. Tokawa, N. Suzuki, F. Matsushima, M. Kumakura, M. Ashida and Y. Moriwaki, Magnetic trapping of superconducting submicron particles produced by laser ablation in superfluid helium, *Applied Physics Express* 10, 022701(1-4) (2017). 査読有

DOI:10.7567/APEX.10.022701.

S. Fukushima, T. Furukawa, H. Niioka, M. Ichimiya, T. Sannomiya, N. Tanaka, D. Onoshima, H. Yukawa, Y. Baba, M. Ashida, J. Miyake, T. Araki and M. Hashimoto, Correlative near-infrared light and cathodoluminescence microscopy using $Y_2O_3 : Ln, Yb$ ($Ln = Tm, Er$) nanophosphors for multiscale, multicolour bioimaging, *Scientific Reports* 6, 25950(1-11) (2016). 査読有

DOI:10.1038/srep25950.

T. Adachi, Y. Nakamatsu, T. Kobayashi, S. Miyasaka, S. Tajima, M. Ichimiya, M. Ashida, H. Sagayama, H. Nakao, R. Kumai, Y. Murakami, Effects of c/a Anisotropy and Local Crystal Structure on Superconductivity in $AFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ ($A = Ba_{1-y}Sr_y, Sr_{1-y}Ca_y$ and Eu), *J. Physical Society of Japan* 85, 063705(1-4) (2016). 査読有

DOI:10.7566/JPSJ.85.063705.

[学会発表](計 40 件)

M. Ichimiya, T. Matsuda, H. Ishihara, M. Ashida, Ultrafast Photoluminescence without Phonon Scattering Due to Nonlocal Light-Matter Interaction, *CLEO 2019* (2019).

Y. Minowa, X. Geng, K. Kokado, M. Ashida, Optical trapping in extreme conditions, *The 6th Optical Manipulation Conference (OMC2019)* (2019).

M. Takamune, J. Naoi, S. Sasaki, M. Kumakura, M. Ashida, Y. Moriwaki, What will be done with the magnetically trapped superconducting micro particle?, *The 6th Optical Manipulation Conference (OMC2019)* (2019).

M. Ichimiya, T. Matsuda, T. Kinoshita, M. Nakayama, H. Ishihara, M. Ashida, Femtosecond radiative decay of two excitons coupled via radiation-induced interaction in ZnO thin films, *SPIE Photonics West 2019* (2019).

X. Geng, Y. Minowa, M. Ashida, Optical trapping of sub-micro particles in superfluid helium, *The 12th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials (EXCON 2018)* (2018).

A. Tatemoto, Y. Minowa, M. Ashida, Characterization of inner structure and optical properties of semiconductor microspheres, *The 12th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials (EXCON 2018)* (2018).

Y. Minowa, T. Suzuki, K. Setoura, S. Ito, H. Miyasaka, M. Ashida, Semiconductor quantum dots fabricated via laser ablation in superfluid helium, *The 12th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials (EXCON 2018)* (2018).

M. Ichimiya, T. Matsuda, T. Kinoshita, T. Takahashi, M. Nakayama, H. Ishihara, M. Ashida,

Ultrafast Optical Response Due to Nonlocal Interaction between Light and Excitons in ZnO Thin Films, CLEO 2018 (2018).

Y. Minowa, T. Suzuki, K. Setoura, S. Ito, H. Miyasaka, M. Ashida, Fabrication of Cadmium Selenide Quantum Dots with Laser Ablation in Superfluid Helium, The 5th Optical Manipulation and Structured Materials Conference (OMC2018) (2108).

J. Naoi, Y. Takahashi, M. Takamune, M. Kumakura, M. Ashida, F. Matsushima, Y. Moriwaki, Property of Magnetic Trapping of Superconducting Sub-micron Particles, The 5th Optical Manipulation and Structured Materials Conference (OMC2018) (2108).

M. Ashida, Y. Minowa, M. Kumakura, Y. Moriwaki, Optical and magnetic sorting of nanoparticles in cryogenic conditions, SPIE Photonics West 2018 (2018).

芦田昌明, 光圧による物質操作の新展開 (招待講演), レーザー学会学術講演会大 38 回年次大会 (2018).

M. Ashida, Y. Minowa, M. Kumakura, Y. Moriwaki, Optical fabrication and trapping of microspheres in cryogenic conditions, Optics & Photonics Japan(OPJ) (2107).

M. Ashida, Y. Minowa, M. Kumakura, Y. Takahashi, F. Matsushima, Y. Moriwaki, Fabrication of Superconducting Micro Particles by Laser Ablation in Superfluid Helium, CLEO 2017 (2017).

Y. Minowa, Y. Oguni, M. Ashida, Fabrication of semiconductor microspheres with laser ablation in superfluid helium, The 4th Optical Manipulation Conference (OMC2017) (2017).

T. Oguni, Y. Minowa, M. Ashida, Optical Fabrication of Single-Crystalline Microspheres with High Sphericity, Optics & Photonics Japan (OPJ 2016) (2016).

M. Ashida, Y. Minowa, and H. Ishihara, Optical fabrication and manipulation of semiconductor nanoparticles in superfluid helium, Optical manipulation and its satellite topics (OMC'16) (2016).

Y. Minowa, Y. Toyota and M. Ashida, Tuning of whispering gallery modes of microspheres during optical levitation, Optical manipulation and its satellite topics (OMC'16) (2016).

[その他]

ホームページ <https://www.laser.mp.es.osaka-u.ac.jp/research.html>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：市川 聡

ローマ字氏名：(ICHIKAWA, Satoshi)

所属研究機関名：大阪大学

部局名：ナノサイエンスデザイン教育研究センター

職名：特任准教授

研究者番号 (8 桁): 80403137

(2)研究協力者

研究協力者氏名：蓑輪陽介

ローマ字氏名：(MINOWA, Yosuke)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。