

平成 22 年 5 月 12 日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2007～2009

課題番号：19340082

研究課題名（和文） 超流動ヘリウム中における量子ドットの作製と光マニピュレーション

研究課題名（英文） Fabrication and optical manipulation of quantum dots in superfluid helium

研究代表者

芦田 昌明 (ASHIDA MASAOKI)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号：60240818

研究成果の概要（和文）：化合物半導体 CuCl 及び ZnO のナノメートルサイズの微粒子、即ち量子ドットを、強力なレーザー照射で固体表面を破壊するレーザーアブレーション法で作製し、さらにそれらの運動を光によって制御、即ちマニピュレーションし、特定のサイズ、共鳴エネルギーをもったものだけを選別して移動させることに成功した。この際、超流動ヘリウムという極低温（約 2K）かつ粘性が非常に小さい特殊な媒質で満たされた空間内で理想的な実験を行った。

研究成果の概要（英文）：Fabrication by laser ablation and optical manipulation of quantum dots of wide-gap semiconductor CuCl and ZnO under the resonant excitation condition have been successfully performed in superfluid helium, which provides an ideal free space for the optical manipulation with low temperature, negligible viscosity, high thermal conductivity, chemical inactivity, and wide optical transparency. We firstly demonstrated the size-selective manipulation of the quantum dots.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
2008年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2009年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：光物性、量子ドット、ナノ材料、光ピンセット

1. 研究開始当初の背景

半導体量子ドットが示す特異なエネルギー準位構造や緩和過程に注目した研究は、物理学に限らず、化学、生物学、工学など広範な分野において国内外で非常に盛んに行われている。しかし、未だにそのサイズを均一化することは容易でなく、不均一幅を狭くし

て均一幅に匹敵するシャープな光スペクトルを示す集団を用意することには成功していない。このため例えば、理論的に予想される超低閾値レーザーの実現や量子情報処理への実用化は進んでいない。一方、原子、あるいはマイクロサイズの微粒子の光トラップ技術が広範な分野で利用されているのに

対し、半導体量子ドットを始め、ナノサイズの絶縁体に対する光マニピュレーションは殆ど研究されていない。非金属ナノ物質の場合、光が物質に与える輻射力があまりに小さいため、その効果の応用可能性はほとんど意識されてこなかった。こうした中、研究分担者の飯田、石原は、ナノ物質の電子的遷移エネルギーに光が共鳴した場合、3, 4 桁も輻射力が増強されることを理論的に示した。この原理に基づけば、単にナノ物質が動くだけでなく、入射光と同じ共鳴エネルギーをもつ物質のみに輻射力が働き、光マニピュレーションの過程でサイズ選択も同時に行われることになる。

研究代表者は、上記の理論予想を実験的に検証するため、最も有利な条件として、超流動ヘリウム中でマニピュレーションを行うことを提案した。そして、実際に液体ヘリウム中でレーザーアブレーションを行うことにより、CuCl 量子ドットが作製できることを示した。その後、萌芽研究に採択され、アブレーションによって生成された CuCl 量子ドット群にレーザー光を照射し、ヘリウム中で巨視的な距離を移動させて Si 基板に集積させることに成功した。この成功を踏まえ、本研究では光マニピュレーション技術の中心課題と言える、サイズ選択の実現を目指した。

2. 研究の目的

半導体量子ドットの運動を光によって制御し、多数のドットを集積、あるいは配列すること、さらにその過程でサイズ選択や、より一般的に「ナノ構造の量子力学的個性」による選別を行う技術を開発することを目的とする。こうした量子ドットに対する「光マニピュレーション」は、超流動ヘリウム中において最も容易かつ効果的に行えるので、その中への量子ドットの有効的な導入が研究推進の鍵となる。このため、ヘリウム中で直接レーザーアブレーションを行って半導体量子ドットを作製する技術の確立、及び生成された量子ドットの形状・光学特性評価も行う。

3. 研究の方法

(1) CuCl 量子ドットの光マニピュレーションによるサイズ選択の実現

対象物質として、電子励起状態の共鳴構造が鋭く、さらに光との相互作用が強いため、大きな輻射力が得られると考えられるワイドギャップ半導体 CuCl を取り上げて量子ドットの光マニピュレーションによるサイズ選択の実現を行う。

図 1 に示す通り、既設のヘリウムクライオスタット内にサンプルホルダーを設置し、超流動ヘリウム中でレーザーアブレーション

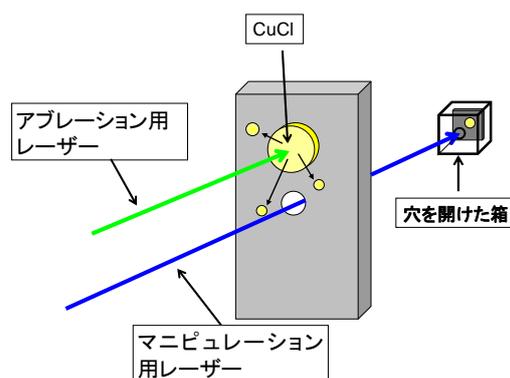


図 1 実験配置

を行う。さらに、既設のピコ秒モード同期 Ti:Sapphire レーザーの 2 倍高調波をマニピュレーション光として照射し、生成された量子ドット群の一部、共鳴エネルギーが一致するものみに輻射力を及ぼして、他の不純物の混入を避けるため穴を開けた箱内に設置した Si 基板に付着させる。こうして量子ドットのサイズ選択を試みる。

(2) 超流動ヘリウム中におけるレーザーアブレーションの最適条件探索

できるだけ粒径の揃った量子ドットを作製できるアブレーション条件を明らかにするため、既設の Q スイッチ Nd:YAG レーザーの 3 倍あるいは 2 倍高調波を使用して、強度、集光径を変化させて実験を行う。こうして得られた量子ドットの形状、組成を既設の走査電子顕微鏡とそれに付属したエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置で観測し、さらに電子線照射時に生じるカソードルミネッセンスの分光測定も行い、量子ドット 1 個の光学特性も評価する。こうした実験を通じて、粒径の揃った、あるいは所望の粒径が得られるアブレーション条件を、レーザー波長、強度、集光条件などの項目に亘って検討する。

(3) 量子ドットの光マニピュレーションとその場観察

(1) の実験において、本研究費で購入・整備する長距離顕微鏡を用いて、ヘリウム中から外部に取り出すことなく、光マニピュレーションによって選別・移動された量子ドットの光学応答のその場観察を行う。

(4) 他のワイドギャップ半導体に対する適用

室温で励起子発光を示すことから、紫外光源としての利用など、実用化が期待されるワイドギャップ半導体 ZnO に関しても、超流動ヘリウム中でのレーザーアブレーション実験を進め、その光マニピュレーション、サイズ選別を試みる。

(5) 実験結果の解析と光マニピュレーションのシミュレーション

CuCl, ZnO などの物質に対して、量子ドットに与える輻射力を計算し、さらに重力や超流動ヘリウムの影響も取り入れたシミュレーションを行う。その結果と実験結果との比較を通じて、モデルの妥当性を吟味する。さらに、それに基づいてモデルの修正、新たな要素を取り込んだ計算を行うと共に、より効率的にマニピュレーションを行う方法について検討する。

4. 研究成果

(1) CuCl 量子ドットの光マニピュレーションによるサイズ選択の実現

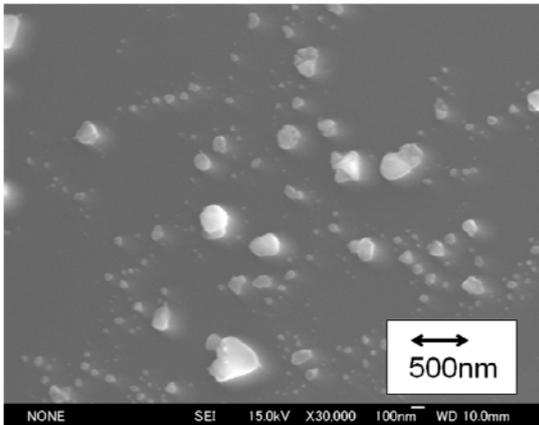


図2 アブレーションにより作製された微粒子群

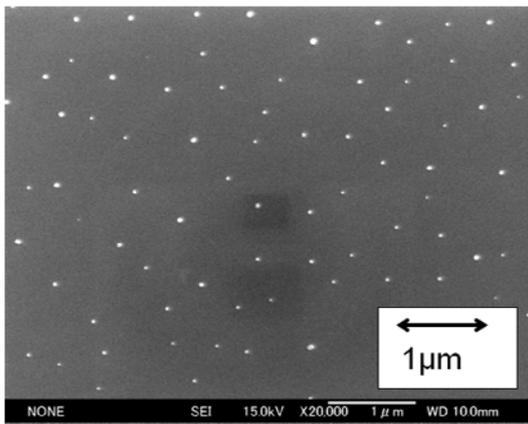


図3 光マニピュレーションによって選別、移動された量子ドット（ナノ粒子）群

超流動ヘリウム中でのレーザーアブレーションによって、図2に示すような数 nm から数百 nm に至る様々なサイズの微粒子群が作製できる。これに光マニピュレーションを行うことで、図3のようなサイズが揃った量子ドットのみを選別・移動させることに成功していた。さらに、マニピュレーションレーザーのスペクトル幅を 20meV から 2meV に一

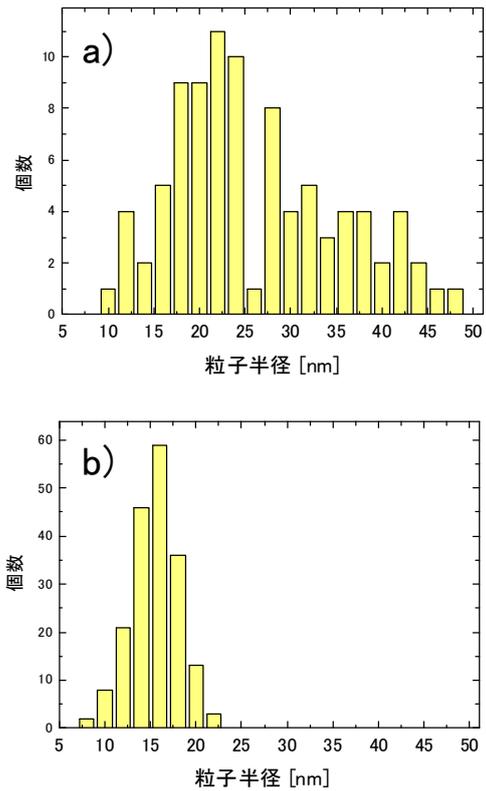


図4 マニピュレーションされた量子ドットのサイズ分布 a) スペクトル幅 20meV の場合 b) スペクトル幅 2meV の場合

桁狭窄化したところ、量子ドットのサイズ分布は、図4のヒストグラムに示す通り、有意に狭くなった。標準偏差は 9.1nm から 2.6nm となった。即ち、光マニピュレーションによる量子ドットのサイズ選別に成功した。

(2) 超流動ヘリウム中におけるレーザーアブレーションの最適条件探索

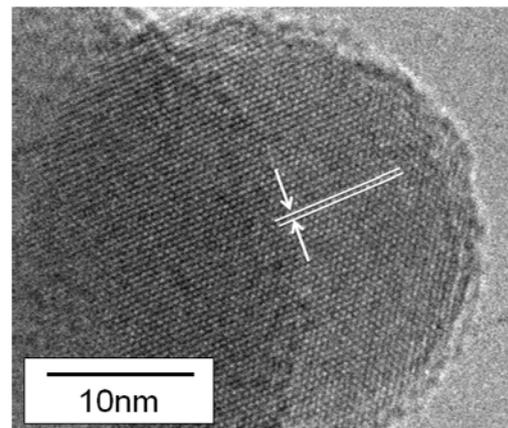


図5 アブレーションにより作製された CuCl 量子ドットの透過電子顕微鏡像

CuClやZnOの基礎吸収帯以下のエネルギーではあるが、QスイッチNd:YAGレーザーの2倍高調波(532nm)の利用が量子ドットの作製に有利であることが分かった。そして、図5に示す通り、格子縞が明瞭に観測できるほど結晶性のよい量子ドットの作製にも成功した。

(3) CuCl量子ドットの光マニピュレーションとその場観察

長距離顕微鏡を用い、レーザーアブレーションによって作製されたナノ粒子を含む微粒子群の発光スペクトルのその場観察に成功した。取り上げた試料はワイドギャップ半導体であるCuCl, ZnOであるが、いずれの場合も、結晶性の高さを示す狭い励起子発光線を観測することができ、作製された微粒子はクライオスタットから取り出す前に既に結晶化していることが確認された。さらに、作製後光マニピュレーションによって輸送されたCuCl量子ドット群が示す発光スペクトルのクライオスタット内での測定にも初めて成功した。多数の粒子群を対象とした測定であるため、量子ドット特有のサイズ量子化された発光線を観測することはできていないが、それらがCuClからの発光であることは同定できた。

(4) ZnO量子ドットの光マニピュレーション

作製された微粒子群の透過型電子顕微鏡(TEM)観測を行い、数ナノメートルの量子ドットも多数見いだした。また、格子縞が見られる程、結晶性のよい微粒子が存在することも明らかとなった。ZnOは六方晶系であるため、アブレーションによって球形粒子が得られることは多くないが、ヘリウム中では球形のものが多数生成されることも判明した。さらに、走査型電子顕微鏡によるカソードルミネッセンスの測定もを行い、アブレーションによって生成された微粒子は、不純物に起因する緑色発光が抑えられ、紫外発光が強くなることも見出した。

さらに、光マニピュレーション実験を行った。その結果、CuCl量子ドットと同様、センチメートルオーダーのマクロな距離に亘り光照射によって量子ドット群を移動させることに初めて成功した。

(5) ZnO量子ドットに対する光マニピュレーションのシミュレーション

既に行われていたCuClに対する光マニピュレーションのシミュレーションと同様に、価電子帯が3つに分裂しているため取り扱いが容易でないZnOに関しても、図6に示す通り、共鳴エネルギーのサイズ依存性、及び共鳴条件下での輻射力の見積りなどを行い、実験の指針を示した。

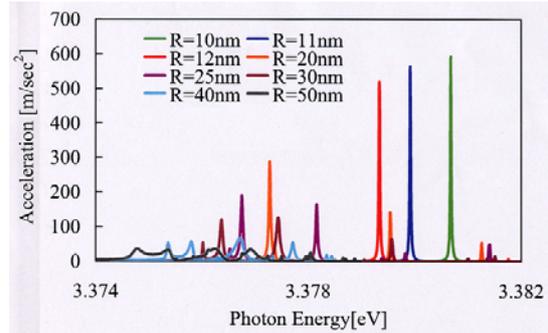


図6 ZnO量子ドットに及ぼす加速度のマニピュレーションレーザーエネルギー依存性 (レーザー強度が50W/cm²の場合)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計16件)

- ① K. Inaba, T. Saito, Y. Saito, M. Ichimiya, M. Ashida, S. Ichikawa, S. Takeda, and T. Itoh, "Optical fabrication of wide-gap semiconductor nanoparticles in superfluid helium," Phys. Stat. Sol. (c) **6**, 査読有, (2009) 217-220.
- ② K. Miyajima, Y. Umemura, K. Katayama, M. Ashida, and T. Itoh, "Magnetic-field induced mixing of singlet and triplet excitons confined in CuCl quantum dots," Phys. Stat. Sol. (c) **6**, 査読有, (2009) 53-56.
- ③ K. Miyajima, Y. Kagotani, S. Saito, M. Ashida and T. Itoh, "Superfluorescent pulsed emission from biexcitons in an ensemble of semiconductor quantum dots," J. Phys.: Condensed Matter **21**, 査読有, (2009) 195802(1-8).
- ④ T. Yoshioka, K. Miyajima, M. Ashida, and T. Itoh, "Infrared transient absorption spectra for excited transition of excitons and biexcitons in CuCl," Phys. Stat. Sol. (c) **6**, 査読有, (2009) 269-299.
- ⑤ T. Iida, and H. Ishihara, "Unconventional control of excited states of a dimer molecule by a localized light field between metal nanostructures," Phys. Stat. Sol. (a) **206**, 査読有, (2009) 980-984.
- ⑥ T. Iida, T. Yoshimizu, and H. Ishihara, "Theory of nano optical manipulation by designed light fields under excitonic resonance conditions," Physica Status Solidi (c) **6**, 査読有, (2009) 69-72.

- ⑦ T. Iida, and H. Ishihara, “Theory of light-induced force microscopy to observe collective excited states in quantum-dot-array,” *Phys. Status Solidi (c)* **6**, 査読有, (2009) 898–901.
- ⑧ 石原 一 「ナノとマクロを繋ぐ光物性研究」 「機械の研究」、第 61 巻 第 8 号 査読有, (2009) 769 – 776.
- ⑨ Z. Xiao, M. Okada, G. Han, M. Ichimiya, K. Michibayashi, T. Itoh, Y. Neo, T. Aoki and H. Mimura, “Undoped ZnO phosphor with high luminescence efficiency grown by thermal oxidation,” *J. Appl. Phys.* **104**, 査読有, (2008) 073512(3).
- ⑩ T. Hirai, N. Ohno, Y. Harada, T. Horii, Y. Sawada, and T. Itoh, “Spatially resolved cathodoluminescence spectra of excitons in a ZnO microparticle,” *Appl. Phys. Lett* **93**, 査読有, (2008) 041113(1-3).
- ⑪ T. Iida, and H. Ishihara, “Theory of resonant radiation force exerted on nanostructures by optical excitation of their quantum states: From microscopic to macroscopic descriptions,” *Physical Review B* **77**, 24, 査読有, (2008) 245319 (1-16).
- ⑫ T. Iida, and H. Ishihara, “Nano-Optical Manipulation Using Resonant Radiation Force,” in *Progress in Nano-Electro-Optics VI: Nano Optical Probing, Manipulation, Analysis, and Their Theoretical Bases*, edited by Motoichi Ohtsu (Springer-Verlag, Berlin 2008), 査読有, 115-168.
- ⑬ T. Iida, and H. Ishihara, “Theoretical study of the resonant-light-induced force microscopy,” *Nanotechnology* **18**, 査読有, (2007) 084018(1-8).
- ⑭ K. Miyajima, M. Ashida, and T. Itoh: “Quantum confined Biexcitons in CuCl quantum dots and their unconventional optical properties,” *J. Phys. : Condens. Matter* **19**, 査読有, (2007) 445006(1-21).
- ① K. Miyajima, S. Saito, M. Ashida and T. Itoh: “ Superfluorescent pulsed emission from biexcitons in an ensemble of CuCl quantum dots” *Materials Research Society Fall Meeting*, 2009. 12. 1, (Boston, USA).
- ② K. Miyajima, K. Maeno, S. Saito, M. Ashida and T. Itoh: “AMPLIFIED SPONTANEOUS EMISSION AND SUPERFLUORESCENCE FROM BIEXCITONS IN CUCL QUANTUM DOTS,” 11th *International Conference on Optics of Excitons in Confined Systems*, 2009. 9. 7, (Madrid, Spain) .
- ③ K. Miyajima, Y. Kagotani, S. Saito, M. Ashida, T. Itoh: “Superfluorescence of biexcitons confined in CuCl quantum dots” 15th *International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL’08)*, 2008. 7. 10, (Lyon, France) .
- ④ K. Inaba, T. Saito, Y. Saito, M. Ichimiya, M. Ashida and T. Itoh, “Cathodoluminescence spectroscopy of ZnO nanoparticles fabricated by laser ablation in superfluid helium,” 15th *International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL’08)*, 2008. 7. 8, (Lyon, France) .
- ⑤ H. Ishihara, “Light-exciton coupling in nano-to-bulk crossover regime,” 8th *International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter (EXCON’08)*, 2008. 6. 27, (Kyoto, 2008) [Invited].
- ⑥ T. Yoshioka, K. Miyajima, M. Ashida, T. Itoh, “Infrared transient absorption spectra for excited transition of excitons and biexcitons in CuCl,” 8th *International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter (EXCON’08)*, 2008. 6. 26, (Kyoto, Japan).
- ⑦ K. Inaba, T. Saito, Y. Saito, M. Ichimiya, M. Ashida, S. Ichikawa, S. Takeda, T. Itoh, “Optical fabrication of wide-gap semiconductor nanoparticles in superfluid helium,” 8th *International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter (EXCON’08)*, 2008. 6. 26, (Kyoto, Japan).

- ⑧ K. Miyajima, Y. Umemura, F. Yamada, K. Katayama, M. Ashida, T. Itoh, “Magnetic-field induced mixing of singlet and triplet excitons confined in CuCl quantum dots,” 8th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter (EXCON’08), 2008. 6. 24, (Kyoto, Japan).
- ⑨ T. Itoh, K. Inaba, M. Ichimiya, M. Ashida, T. Iida, H. Ishihara, and S. Ichikawa, “Laser ablation and manipulation of wide-gap semiconductor quantum dots in superfluid liquid helium,” 5th International Conference on Semiconductor Quantum Dots (QD2008), 2008. 5. 15, (Gyeongju, Korea).
- ⑩ K. Miyajima, Y. Umemura, K. Katayama, M. Ashida, and T. Itoh: “Triplet states of free and bound excitons confined in CuCl quantum dots,” 5th International Conference on Semiconductor Quantum Dots (QD2008), 2008. 5. 13, (Gyeongju, Korea).
- ⑪ T. Iida, “Super Interparticle Radiation Force by Excitation of Collective Modes of Polaritons in Heterogeneous Quantum Dots,” The 10th Conference on the Optics of Excitons in Confined Systems, 2007. 9. 12, (Messina-Patti, Italy).
- ⑫ T. Iida and H. Ishihara “Theory of Spectroscopy and Microscopy with Resonant Radiation Force,” Conference on Lasers and Electro-Optics/ International Quantum Electronics Conference, 2007. 6. 19, (Munich, Germany) .
- ⑬ K. Inaba, K. Imaizumi, K. Katayama, M. Ichimiya, M. Ashida, T. Iida, H. Ishihara and T. Itoh, “Optical fabrication and manipulation of CuCl nanoparticles in photoconductive superfluid helium,” 16th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids , 2007. 6. 19, (Segovia, Spain).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

芦田 昌明 (ASHIDA MASAOKI)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号：60240818

(2) 研究分担者

伊藤 正 (ITOH TADASHI)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授
研究者番号：60004503

飯田 拓也 (IIDA TAKUYA)
大阪府立大学・大学院工学研究科・特別講師
研究者番号：10405350
(H20→H21：連携研究者)

石原 一 (ISHIHARA HAJIME)
大阪府立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：60273611
(H20→H21：連携研究者)

(3) 連携研究者

飯田 拓也 (IIDA TAKUYA)
大阪府立大学・大学院工学研究科・特別講師
研究者番号：10405350

石原 一 (ISHIHARA HAJIME)
大阪府立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：60273611