

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 13 日現在

機関番号：84502

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22510109

研究課題名（和文） 高速結晶化過程の解明のための光トラップを用いた非接触式試料保持機構の開発

研究課題名（英文） Developments of a contactless-sample hold system by an optical trap to study rapid crystallization process

研究代表者

福山 祥光 (Fukuyama Yoshimitsu)

公益財団法人 高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門 研究員

研究者番号：20332249

研究成果の概要（和文）：X線回折実験において試料と試料保持機構の接触を本質的に排除し、純粋な物性研究を行なうために、光トラップを用いた非接触式試料保持機構を開発した。粒径 380 ナノメートルの酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ )粒子 1 粒を開発した非接触式試料保持機構で保持し、X線回折像を測定することに成功した。その結果、 $\text{CeO}_2$ 粒子の結晶格子が約 1.2% 様に収縮していることを実験的に初めて見出した。

研究成果の概要（英文）：An optical-trap sample holder for a single submicrometer-sized particle has been developed. A  $\text{CeO}_2$  particle 380 nm in size is successfully levitated with radiation pressure force exerted by counterpropagating laser beams and irradiated by a high-flux focused synchrotron radiation beam. The diffraction pattern of a single particle is consistent with that of  $\text{CeO}_2$  but the lattice shrink approaches 1.2 % of the lattice constant of particle assemblage.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011 年度	500,000	150,000	650,000
2012 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ構造科学

キーワード：ナノ構造物性

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 申請者のグループは、SPring-8 のビームライン(BL40XU)に専用の実験ハッチを設け、100 ナノメートルの空間分解能と 40 ピコ秒の時間分解能を併せ持った時間分解 X線回折装置を開発し、ガラス基盤に塗布された DVD

相変化記録材料のアモルファスー結晶相転移の研究を進めてきた。しかし、結晶化した試料断面の TEM 像からは、基盤からの距離により結晶の粒径や形状が異なることが明らかとなり、試料を保持するための基盤と試料の間に存在する界面及び基盤への放熱が、

結晶化過程に大きな影響を与えていることが強く示唆された。そこで、結晶化過程における純粋な試料物性を評価するためには、試料保持のための基盤及びあらゆる試料保持機構と試料の接触を無くすことが必要不可欠であると考えられた。

(2) 一方、近年、光の輻射圧を巧みに利用した光トラップの研究が急速に発展し、溶液中で目的の微粒子の位置や運動を自由に制御できる光ピンセットが開発され生物分野を中心に実用化されてきた。これに対しごく最近、これまで溶液中でのみ実用化されてきた光トラップが低圧ヘリウムガス中で実現されたことが報告された[Jpn. J. Appl. Phys. **46**, L957 (2007).]。これにより、光トラップを X 線回折実験における非接触式試料保持機構として利用することが現実的となった。

## 2. 研究の目的

(1) X 線回折実験において、試料と試料保持機構の接触を本質的に排除し、純粋な物性研究や動的な構造研究を行なうために、光トラップを用いた非接触式の微小試料粒子保持手法を開発することを目的とする。実現する光トラップでは、捕捉粒子は粒径  $1\sim 10\mu\text{m}$  の試料粒子(単結晶、多結晶、非晶質、液滴)、捕捉時間は約 1 時間、位置の安定性は  $1\mu\text{m}$  以内を目標とする。

(2) 光トラップを用いた非接触式試料保持機構は、多くの X 線回折・分光実験において、試料保持機構に由来するバックグラウンドを本質的に排除し得る要素技術であるため、このバックグラウンド低減効果を実証し、非接触式試料保持機構を実用化することを目的とする。

## 3. 研究の方法

(1) 空気中における微粒子に対する光トラップの実現：光トラップの光源には、波長  $532\text{nm}$ 、出力  $5\text{W}$  の Nd:YVO<sub>4</sub> レーザーを用いる。レーザーと同じ光学定盤上で、2 本に分け対向させたレーザー光と非球面レンズ 2 枚を用いて光トラップを構成し(図 1 参照)、原理実証試験を実施する。2 本のレーザー光を非球面レンズで絞り、焦点を約  $1\text{mm}$  離す事により、2 つの焦点の中間地点(トラップポイント)に置かれた微粒子には、水平方向にはレーザー光の進行方向に散乱力が働き、鉛直方向には光電場がより強い方向に勾配力が働く。トラップ位置の安定性と捕捉時間を指標に、トラップレーザーの強度や非球面レンズ間の距離といったトラップ諸条件の最適化を行なう。

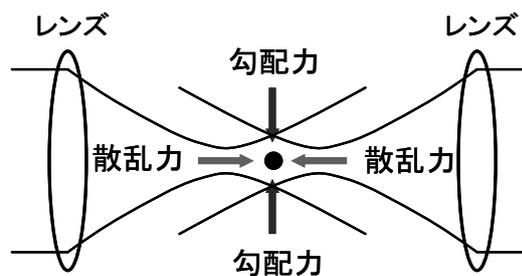


図 1 光トラップの概念図

(2) 非接触式試料保持ユニットの作成と X 線回折実験の実施：原理実証試験で最適化したトラップの諸条件を元に、X 線回折実験用の非接触式試料保持ユニットを製作する。X 線用のカプトン窓とレーザー光入射用及び試料観測用の光学窓を備えたトラップチャンバーを作り、トラップ用の非球面レンズ、試料の投入はピエゾ素子、を内部に設置し、非接触式試料保持ユニットを構築する。また、空中にトラップした試料の観測にはマイクロスコop( $\times 1000$ )を用いる。トラップ安定性などの性能確認を行なった後、SPring-8 の BL40XU において、X 線回折用の標準試料を非接触式試料保持機構を用いて空中にトラップし X 線回折実験を実施する。従来の試料保持方法で得られた X 線回折像と比較し、回折ピークの整合性とバックグラウンドの低減効果を実証する。

(3) DVD 相変化記録材料の高速結晶化過程解明のための実験を実施：非接触式試料保持ユニットを用いて DVD 相変化記録材料(アモルファス)の微粒子 1 粒を保持し X 線回折像を測定する。次に、超短パルスレーザーの照射により結晶化を行い X 線回折像を観測する。基盤に蒸着された試料の結晶化過程と比較し、界面の影響及び放熱の影響を、結晶化速度、結晶粒径や結晶内の歪みから考察し、DVD 相変化記録材料の純粋な物性及び高速結晶化のメカニズムを解明する。

## 4. 研究成果

(1) 空気中で安定な光トラップを実現：試料を封入しているサンプルセルを小型化し対流を制御することにより 3 時間以上微粒子を安定にトラップすることに成功した(従来この種のトラップではトラップ時間は数分間であった)。現状でトラップが可能な粒子サイズは  $380\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$  である(図 2 参照)。粒子サイズがナノメートルオーダーの試料については、これまで主に“粒子集団”(powder sample)について研究が行われ、様々なサイズ効果、結晶格子の膨張や収縮、結晶系の転

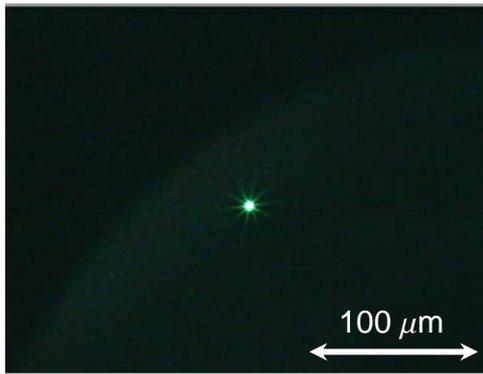


図2 トラップされた粒径 380nm の CeO<sub>2</sub>

移、光学応答の変化、等の非常に興味深い報告がなされている。しかし、ナノメートルオーダーの試料1粒の純粋な物性については未だ不明な点も多い。これらの研究の進行を阻害している主な原因は適当な試料保持方法がこれまで存在しなかったことにある。従来の試料保持方法ではナノメートルオーダーの試料1粒の保持は困難である。また、たとえ試料1粒を保持したとしても試料と試料保持機構との間の接触は避けることができなかった。ナノメートルオーダーの試料では、試料同士の粒子間相互作用や粒子と壁との間の相互作用が非常に重要になる。本研究で実現したレーザートラップを利用した非接触式試料保持手法は、多種多様な非接触式の測定手法と組み合わせることにより、ナノメートルオーダーの試料の純粋な物性研究を行うと同時に、粒子-粒子相互作用や粒子-壁相互作用の研究にも直接応用できるものである。

(2) X線回折実験の成功とバックグラウンド低減効果の実証：光トラップに保持されたナノメートルオーダーの試料1粒のX線回折をSPRING-8のビームライン(BL40XU)で測定するために、光トラップを小型化して非接触式試料保持機構としてユニット化した。

このX線回折実験では試料が微小であるためX線の集光が必須である。X線はゾーンプレートを用いて $3 \times 1 \mu\text{m}$ に集光した。トラップされた粒子の典型的な位置のジッターはレーザーの光軸方向に $5 \mu\text{m}$ 、レーザーの光軸に垂直な方向に $0.5 \mu\text{m}$ であった。X線回折実験の実験配置図を図3に示す。トラップされた粒子の位置と集光したX線の焦点の位置を空間的に重ねることによってX線回折像を得ることに成功した。検出器には湾曲型のイメージングプレートを用いた。

ガラスピンにアラルダイトを用いて1粒の微小試料粒子を接着する従来の方法では、数ミクロン以下の試料を固定・保持することは不可能であった。従って、数ミクロン以下の

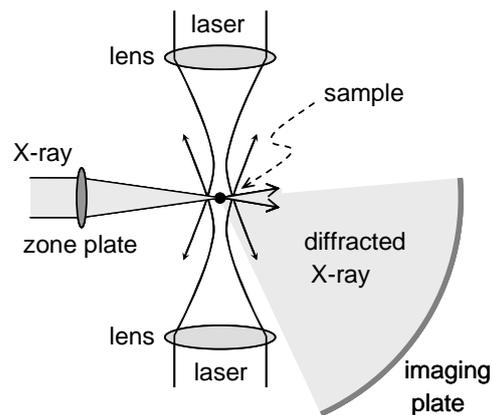


図3 X線回折実験の実験配置図

試料粒子1粒のX線回折の測定は不可能であった。これに対し本実験では粒径 380nm の酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>)1粒を孤立状態で保持しX線回折像を測定することに成功した。微小粒子1粒のX線回折測定としては現時点ではワールドレコードであると思われる。

また、ガラスピンにアラルダイトを用いて試料粒子を接着する従来の方法と比較して、37%のバックグラウンド低減効果を実証した。

(3) CeO<sub>2</sub>ナノ粒子の格子収縮の観測：粒径が1~10nmのCeO<sub>2</sub>については、粒子集団に対するX線回折測定や電子線回折測定から結晶格子の膨張が報告されている。本実験では、粒径 380nm のCeO<sub>2</sub>粒子1粒を孤立状態で保持しX線回折測定を行った。測定された回折ピークは全て蛍石型構造に帰属され帰属不能なピークは一切観測されなかった。また、同時に同じ試料をキャピラリーに封入して通常の粉末X線回折測定を行った(粒子集団に対するX線回折測定)。両者を比較すると明らかに前者の回折ピークが高角側にシフトしていることが観測された。両者の面間隔を計算すると、粒子集団中のCeO<sub>2</sub>粒子に対して、光トラップに保持された1粒のCeO<sub>2</sub>粒子の格子は一律に約1.2%収縮していることが判明した。

本実験ではCeO<sub>2</sub>粒子には光トラップのためのレーザー光が常に照射されているので、これまでに報告があった1~10nmのCeO<sub>2</sub>粒子の格子膨張と直接比較することはできない。現時点では、格子収縮の原因はトラップ用レーザーの照射を受けた試料が2光子吸収を起こし電子状態が変化したためと考えている。CeO<sub>2</sub>ナノ粒子の格子収縮に関しては現在論文投稿を終え論文審査中である。

(4) 本研究課題全体を通しての意義と今後の展望：光トラップを用いた非接触式試料保

持機構を開発することにより、ナノメートルオーダーの孤立した試料1粒のX線回折測定を初めて可能にしたことに本研究課題の最大の意義がある。また、開発した装置を用いて、粒径 380nm の CeO<sub>2</sub> 粒子 1 粒の格子が約 1.2% 一様に収縮していることを見出したことは意義深い。この非接触式試料保持機構は X 線回折実験だけではなく多種多様な非接触式の測定に利用できる物である。

現状では、“光トラップ用のレーザー光が常に照射されている”という特殊な条件下の測定ではあるが、今後、光トラップ用のレーザーを短時間一時的に切り X 線回折測定を行なえる装置を開発することにより、ナノメートルオーダーの試料に 1 粒に対するより一般的な性質を明らかにすることが可能な新しい研究手法を実現できる可能性がある。

研究者番号：

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

① System of laser pump and synchrotron radiation probe microdiffraction to investigate optical recording process, Nobuhiro Yasuda, Yoshimitsu Fukuyama, Shigeru Kimura, Kiminori Ito, Yoshihito Tanaka, Hitoshi Osawa, Toshiyuki Matsunaga, Rie Kojima, Kazuya Hisada, Akio Tsuchino, Masahiro Birukawa, Noboru Yamada, Koji Sekiguchi, Kazuhiko Fujiie, Osamu Kawakubo, and Masaki Takata, Rev. Sic. Inst., **84**, 063902-1-063902-5 (2013). 査読あり [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4807858>]

[学会発表] (計 0 件)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

福山 祥光 (Fukuyama Yoshimitsu)  
公益財団法人 高輝度光科学研究センター  
利用研究促進部門 研究員  
研究者番号：20332249

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )