

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23340086

研究課題名(和文)超流動ヘリウム中におけるナノ粒子の光による作製と配列制御

研究課題名(英文)Optical fabrication and arrangement control of nanoparticles in superfluid helium

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) 15,200,000円、(間接経費) 4,560,000円

研究成果の概要(和文)：超流動ヘリウムという極低温かつ粘性が小さい特殊な媒質で満たされた環境下で、高強度レーザーを照射するレーザーアブレーションという手法を用いて、その結晶構造が異方的であるか否かによらず、様々な物質の真球形状を有する単結晶を作製することに成功した。また、その真球性に由来する高効率なレーザー発振を観測した。

さらに、上記の特殊な環境である超流動ヘリウム中において、レーザーをナノメートルサイズの微粒子に照射し、その際に生じる輻射力を用いて、微粒子のサイズすなわち(物質の色など光学特性を決定する)エネルギー準位を選別しながら輸送する手法、光マニピュレーションが、様々な物質に適用可能であることを明らかとした。

研究成果の概要(英文)：We successfully fabricated single-crystalline semiconductor microspheres that have surfaces with atomic-level smoothness. These microspheres were formed by performing laser ablation in superfluid helium to create and moderately cool a melt of the anisotropic semiconductor material. This novel method provides cooling conditions that are exceptionally suited for the fabrication of single-crystalline microspheres.

We also successfully demonstrated optical manipulation of semiconductor nanoparticles, CuCl, ZnO, and CdSe in superfluid helium that shows low temperature, negligibly small viscosity, and high thermal conductivity. In the manipulation process we can simultaneously sort the size of the particles, because the radiation force is strongly dependent on the resonant condition of the confined excitons in the particles, which is determined by the size. In other words, we succeeded in the selection of the energy levels of the semiconductor nanoparticles.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学

キーワード：量子ドット ナノ材料 光ピンセット 応用光学・量子光工学 光物性 レーザーアブレーション 超流動ヘリウム 微小光共振器

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 吸収や発光のエネルギーを、そのサイズなどを変えることで制御することができるため、半導体ナノ粒子は人工原子とも呼ばれ、吸収波長域を拡大することによる太陽光発電の高効率化や必要とする波長での高効率かつ安定な動作を示すことによる半導体レーザーの高性能化を目指した研究が盛んに行われている。しかしながら、そのサイズの均一化は容易でなく、原子のように狭いエネルギー準位を利用した応用は進んでいない。また、原子の光トラップやマイクロ誘電体の光ピンセットなどの実験手法が広く使われているのに対し、半導体ナノ微粒子の光による運動制御は殆ど研究されていなかった。

(2) そうした中で研究代表者らは、超流動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ワイドギャップ半導体  $\text{CuCl}$  のナノ微粒子を作製し、ナノ微粒子内に閉じ込められた励起子（水素原子に似た電子と正孔の複合状態）準位に共鳴するレーザー光を照射して、粒径数十 nm 以下の粒子を移動させて基板の上に集積させることに成功した。しかし、 $\text{CuCl}$  は大気中で劣化が著しいことから、より安定で室温でも励起子発光が見られる  $\text{ZnO}$  に変え、実験を進めた。その結果、粒径が数十 nm 程度のナノ微粒子を光で運動制御し、基板の上に集積させることに成功した。さらに、レーザーの線幅を狭窄化することにより、粒径分布を狭くできることも確認した。そこで、この手法の一般化を目指して本計画を立案した。

## 2. 研究の目的

超流動ヘリウム中で光によって半導体ナノ微粒子を作製し、光による運動制御を駆使して、その選別、配列などを行う新奇技術を確立する。また、作製された単一粒子や集合系の光学応答も調べる。

具体的には、以下の通りである。

(1) 超流動ヘリウム中でレーザーアブレーションを行って様々な物質の微粒子を作製する。対象を  $\text{CuCl}$  や  $\text{ZnO}$  から広げるため、各々の物質に対して所望の粒径や特性を有する微粒子を得るための最適条件を明らかにする。

(2) 作製された微粒子を、その物質や粒径に応じた閉じ込め励起子準位に共鳴したレーザーを用いて、選別も含めた光マニピュレーションを行う。

(3) 作製された微粒子の単一粒子としての構造観察、光学特性評価や、選別・輸送されたナノ微粒子群の集合系としての発光の観測など、対象の状態に応じた特性評価を行い、作製条件や光マニピュレーションの手法改善にフィードバックする。

## 3. 研究の方法

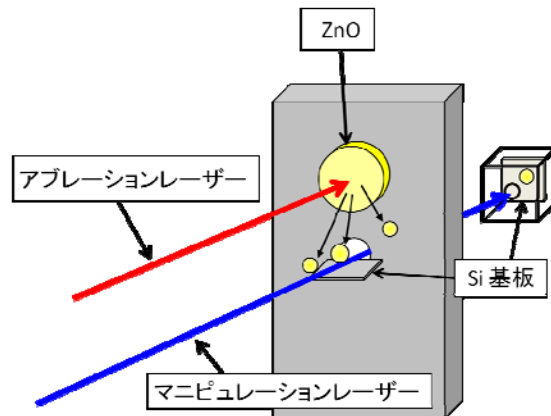


図1 レーザーアブレーション及び光マニピュレーション実験の模式図

(1) 様々な物質の微粒子作製における最適条件の探索を行う。

ヘリウムクライオスタット、Qスイッチ Nd:YAGレーザーの基本波、2倍、3倍高調波（パルス幅10ns）を用いて、超流動ヘリウム中で  $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{ZnTe}$ 、 $\text{TeO}_2$ などのレーザーアブレーションを行う。図1のように、 $\text{ZnO}$ などアブレーションの対象となる物質でできた固体下部にSi基板あるいはマイクログリッドを設置し、生成された微粒子を収集してその様子を調べる。

アブレーションレーザーの波長、強度、集光条件などの項目を変化させて、各々の物質において所望の粒径の微粒子が多く得られる条件などを明らかにする。

(2) 光マニピュレーション技術を確立するため、ピコ秒モード同期チタンサファイアレーザーの2倍高調波あるいは連続発振グリーンレーザー（線幅 1meV 以下）をマニピュレーション光として照射し、生成された微粒子群のうち、特定のサイズ（エネルギー準位）のナノ微粒子に輻射力を及ぼして、サンプル室内に設置した Si 基板の上に付着させる。この際、図1のように、アブレーションレーザーのターゲットのホルダー、及び Si 基板を取り付けた容器の蓋に穴を開けてマニピュレーションレーザーを通し、輻射力によって移動したナノ粒子のみが基板に導かれるようにする。

さらに、アブレーションによって作製されたナノ微粒子以外に、化学合成された市販の  $\text{CdSe}$  ナノ粒子を用い、予めサイズやエネルギー準位の選別が行われて状況で、さらに詳細に選別を行うことも試みる。

(3) 図1の2つの位置に置かれた Si 基板の表面を既設の走査型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、その形状観察、組成分析を行う。また、透過型電子顕微鏡測定用のマイクログリッドを設置した場合は、さらに高分解能の形

状観察を行い、作製された微粒子の結晶性も評価する。こうした特性評価とアブレーションレーザーの諸条件の関係を考察する。

さらに、マイクロメートルサイズの単一微粒子に関しては、光学顕微鏡を用いた分光測定を行い、共振器としての性能評価も行う。

一方、マニピュレーションレーザーで輸送されたナノ微粒子群の発光スペクトルを測定し、その形状からエネルギー準位分布の狭窄化についても確認する。このようにして、ナノ微粒子のサイズ（エネルギー準位）選別光マニピュレーション技術を確立する。

#### 4. 研究成果

(1) ZnO, CdSe, ZnTe, TeO<sub>2</sub>を主たる対象として、超流動ヘリウム中でレーザーアブレーションを行ってナノ微粒子を作製し、結晶性に優れた微粒子を得るための条件を調べた。

① ZnOの場合から述べる。作製された微粒子を透過型電子顕微鏡を用いて高い空間分解能で観察した。その結果、図2の通り、真円状の

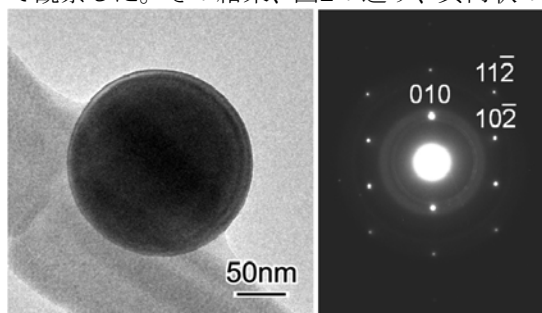


図2 作製された ZnO サブミクロン微小球の透過型電子顕微鏡像（左）、その電子線回折像（右）

像が得られ、いくつか異なる角度からの観察によって、得られた微小球が真球に近い形状であることが分かった。また、その電子線回折パターンから、この微粒子が単結晶であることも判明した。さらに、別の微粒子を観察

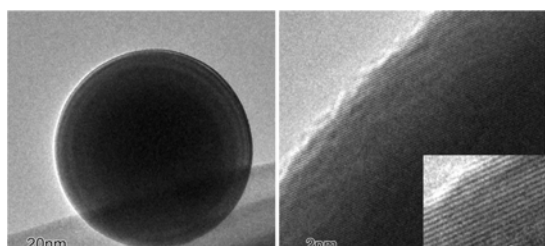


図3 作製された ZnO サブミクロン微小球の透過型電子顕微鏡像（左）、その高分解観察像とさらに拡大した挿入図（右）

した図3において、格子縞が観測できており、挿入図が示すように表面に至ることから、表面付近でも結晶状態となっていることも明らかとなった。また、格子縞から得られる格子定数がバルク結晶と一致することも確認した。このように百nmを超える粒径のZnO微小球は真球単結晶となっていることを発見した。

得られた微粒子の粒径は数nmから数百nm以上に渡っており、大き過ぎて透過型電子顕微鏡では観測できないマイクロメートルサイズの粒子も単結晶となっていることが推測された。そこで、光学顕微鏡で観察可能な粒径1-2 $\mu$ mのZnO球において、単一粒子の顕微分光を行い、励起強度を変化させた場合の発光スペクトルの様子を調べた。その結果、図4

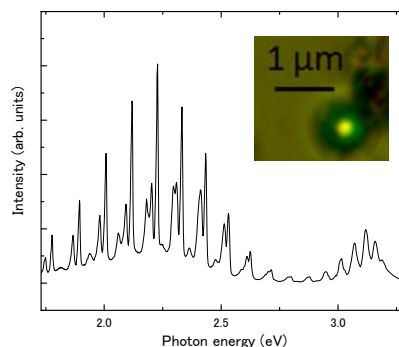


図4 作製された ZnO サブミクロン微小球のレーザー発振スペクトル。挿入図にはその光学顕微鏡像も示す。

のように可視から紫外に至る広い波長領域でレーザー発振を観測し、その閾値が六角柱形状など真球と異なるものと比べ、3桁程低いことを見出した。

この非常に高効率なレーザー発振の観測は、作製された微小球の結晶性と真球性の高さを物語っている。急冷によるアモルファス成長などが懸念される超流動ヘリウム中での作製であるにも関わらず単結晶が得られていることは驚くべきことである。さらに、結晶構造がウルツ鋼型で六方晶系に属するZnOにおいて、通常は異方的なナノワイヤーなどの成長が見られている中で、真球形状をした単結晶作製を実現したことは、従来の常識を覆すものである。これは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る微粒子作製が、ZnOに限らず、様々な物質において結晶微小球を作製する有力な方法となり得ることを示している。

②CdSeに対しても、超流動ヘリウム中でのレーザーアブレーションを行い、ナノ・マイクロ微小球を作製することに成功した。この物質はバンドギャップが可視域にあり、光電変換素子などへの実用可能性も高い。まず、マイクロ真球単結晶の作製について述べる。図5に示すように、サブミクロン真球単結晶の作製に成功した。すなわち、電子顕微鏡像から高い真球性が、電子線回折パターンからこの微粒子が単結晶であることが分かる。さらに、ZnOの場合と同様に、格子縞が微粒子表面まで観測されるほど結晶性が高いことも明らか

となった。また、格子縞から得られた格子定数はバルクのものと一致した。

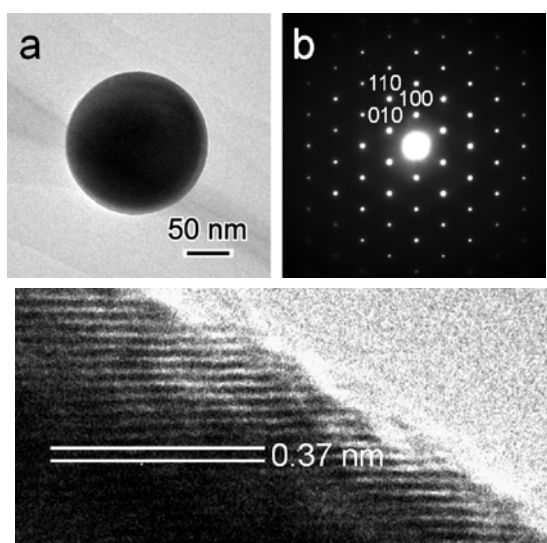


図5 作製されたCdSeサブミクロン微小球の透過型電子顕微鏡像(左上)、その電子線回折像(右上)、左上図の拡大図(下)

③ZnSeに対しても超流動ヘリウム中でのレーザーアブレーションを行い、ナノ・マイクロ微小球を作製することに成功した。但し、この物質の場合、アブレーション処理前の試料は閃亜鉛鉱型の結晶構造をとるが、作製されたマイクロ粒子はウルツ鉱型に変化することが分かった。しかしながら、他の物質と同様の真球単結晶作製に成功した。

また、ZnOの場合と同様に、真球内に光が閉じ込められる状況を実現でき、その様子を図6のように発光スペクトルで観測することに成功した。2.0eVを中心とする発光帯に見られる微細構造は、この真球が光を閉じ込める共振器として働いていることを示している。

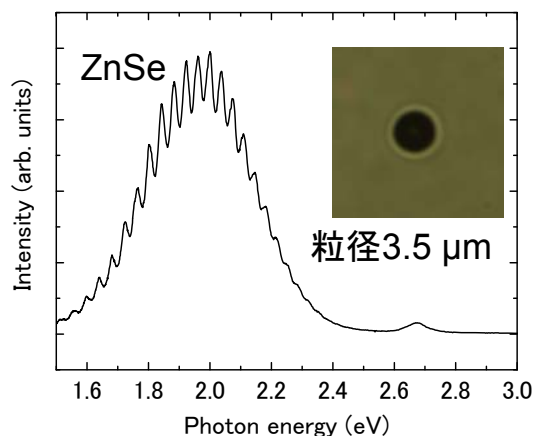


図6 作製されたZnSeマイクロ微小球の発光スペクトル。挿入図にはその光学顕微鏡像も示す。

④CeO<sub>2</sub>についても超流動ヘリウム中でのレーザーアブレーションを行い、ナノ・マイク

ロ微小球を作製することに成功した。その結果を図7に示す。この結晶は立方晶であるが真球単結晶の作製に成功した。

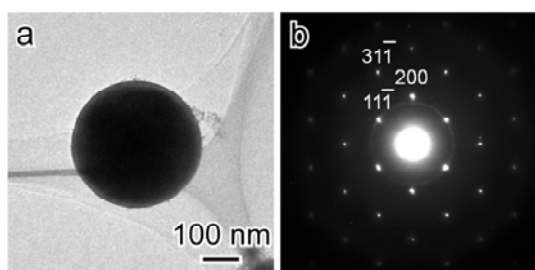


図7 作製されたCeO<sub>2</sub>サブミクロン微小球の透過型電子顕微鏡像(左)、その電子線回折像(右)

(2) レーザーアブレーションで作製されたCdSeナノ微粒子においても、マニピュレーションレーザーを照射することで、CuClやZnOと同様の量子ドットの光による輸送に成功した。その様子を図8に示す。これにより、本手法の一般性を確認することができた。

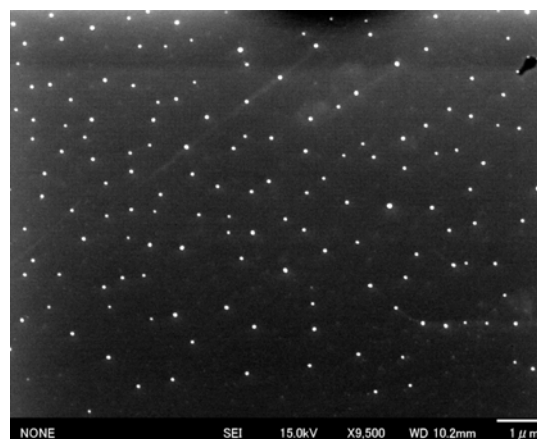


図8 光マニピュレーションによって、選択・輸送されたCdSeナノ微小球の走査型電子顕微鏡像

さらに、予め化学合成されたCdSe量子ドットを対象として光マニピュレーション実験を実施した。有機溶媒中に分散されたCdSe量子ドットをガラス基板上に塗布し、その乾燥体をクライオスタット内に設置して液体ヘリウムを充填した後、高強度レーザーを照射することで、量子ドット群が基板から乖離することを確認した。こうして、超流動ヘリウム中に化学合成されたCdSe量子ドットを分散することができた。そして、それらを光マニピュレーションによって輸送することにも成功した。また、輸送されている途中の様子を動画撮影することも行った。さらに、輸送されたナノ粒子群の発光観察にも成功し、エネルギー準位選別の吟味を行う基盤を確立した。このように、光マニピュレーション技術の一般化を行った。

(3) 理論面では、これまで共鳴光ピンセットの理論と実験で矛盾していた点を、非線形光学効果を輻射力の計算に取り入れることにより、包括的に矛盾なく説明することに成功し、さらにそれを上手く活用することにより新しい光マニピュレーションが可能であることを示した。また、その機構を活用することにより、従来よりも高効率な単分子捕捉方法を理論的に提案した。この手法により、これまで困難であった単分子の長時間捕捉が可能になると期待される。また、液体ヘリウムなどの環境場が与える影響を取り入れるべく、溶媒の流体力学的な側面も考慮して光マニピュレーションのシミュレーションを行う手法を確立した。

#### 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 20 件)

- ① S. Okamoto, K. Inaba, T. Iida, H. Ishihara, S. Ichikawa, and M. Ashida, Fabrication of single-crystalline microspheres with high sphericity from anisotropic materials, *Sci. Rep.* 4, 5186 2014  
DOI:10.1038/srep05186(2014).
- ② S. Okamoto, S. Ichikawa, Y. Minowa and M. Ashida, Optical Fabrication of Semiconductor Single-Crystalline Microspheres in Superfluid Helium, *MRS Online Proceedings Library*, 査読有, 1635 巻, t01-03, 2014  
DOI: 10.1557/opl.2014.100
- ③ T. Shoji, J. Saitoh, N. Kitamura, F. Nagasawa, K. Murakoshi, H. Yamauchi, S. Ito, H. Miyasaka, H. Ishihara, and Y. Tsuboi, Permanent Fixing or Reversible Trapping and Release of DNA Micropatterns on a Gold Nanostructure Using Continuous-Wave or Femtosecond-Pulsed Near-Infrared Laser Light, *Journal of The American Chemical Society*, 査読有, 135 (17), pp 6643–6648, 2013  
DOI: 10.1021/ja401657j
- ④ T.Kudo and H. Ishihara, Resonance optical manipulation of nano-objects based on nonlinear optical response, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 査読有, 15, 14595-14610, 2013  
DOI: 10.1039/C3CP51969D
- ⑤ T. Kudo, and H. Ishihara, Two-color laser manipulation of single organic molecules based on nonlinear optical response, *The European Physical Journal B*, 査読有, 86, 98(1-5), 2013  
DOI: 10.1140/epjb/e2013-30620-8
- ⑥ T. Kudo and H. Ishihara, Proposed nonlinear resonance laser technique for manipulating nanoparticles, *Physical Review Letters*, 査読有, 109, 087402(1-5), 2012  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.087402
- ⑦ M. Toshimitsu, Y. Matsumura, T. Shoji, N. Kitamura, M. Takase, K. Murakoshi, H. Yamauchi, S. Ito, H. Miyasaka, A. Nobuhiro, Y. Mizumoto, H. Ishihara, and Y.Tsuboi, Metallic-nanostructure-enhanced optical trapping of flexible polymer chains in aqueous solution as revealed by confocal fluorescence microspectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry C*, 査読有, 116, 27, 14610-14618, 2012  
DOI: 10.1021/jp305247a
- ⑧ T. Shoji, Y. Mizumoto, H. Ishihara, N. Kitamura, M. Takase, K. Murakoshi and Y. Tsuboi, Plasmon-based optical trapping of polymer nano-spheres as explored by confocal fluorescence microspectroscopy : A possible mechanism of a resonant excitation effect, *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有, Volume51, 092001(1-9), 2012  
Doi:10.1143/JJAP.51.092001
- ⑨ T. Shoji, M. Shibata, N. Kitamura, F. Nagasawa, M. Takase, K. Murakoshi, A. Nobuhiro, Y. Mizumoto, H. Ishihara, and Y. Tsuboi, Reversible Photoinduced Formation and Manipulation of a Two-Dimensional Closely Packed Assembly of Polystyrene Nanospheres on a Metallic Nanostructure, *The Journal of Physical Chemistry C*, 査読有, Volume 117, 2500-2506, 2012  
DOI: 10.1021/jp306405j
- ⑩ S. Okamoto, Y. Minowa and M. Ashida, White-light lasing in ZnO microspheres fabricated by laser ablation, *SPIE Proceedings*, 査読有, Volume 8263, 82630K-1, 2012  
DOI: 10.1117/12.907595
- ⑪ T. Kudo and H. Ishihara, Theory of radiation force exerted on dye-doped molecules irradiated by resonant laser, *physica status solidi (c)*, Vol 8 Issue 1, 査読有, 66-69, 2011  
DOI: 10.1002/pssc.201000680
- ⑫ T. Kudo and H. Ishihara, Theoretical study of nonlinear resonance radiation force exerted on nano-sized objects, *SPIE Proceedings*, 査読有, 8097, 80971A-1-80971A-9, (2011)  
DOI:10.1117/12.892452
- ⑬ Y. Mizumoto and H. Ishihara, Theory of resonant radiation force exerted on single organic molecules near metallic nanogap, *SPIE Proceedings*, 査読有, 8097, 80971C-1-80971C-7, 2011  
DOI:10.1117/12.893002

[学会発表] (計 54 件)

- ① Y. Minowa, H. Tahara, and M. Ashida, Optical manipulation of quantum dots in

- superfluid He, 1st OPTICAL MANIPULATION CONFERENCE (OMC '14) (Yokohama, Japan), 2014/4/23
- ② S. Okamoto, Y. Minowa, and M. Ashida, Optical fabrication of single-crystalline microspheres with high sphericity, 1st OPTICAL MANIPULATION CONFERENCE (OMC '14) (Yokohama, Japan), 2014/4/24
- ③ 石原一, 共鳴光で拓く光マニピュレーション, 第60回応用物理学会春季学術講演会(招待講演)(神奈川工科大学), 2013/3/27
- ④ 芦田昌明, 半導体ナノ粒子の選択的光輸送, 第60回応用物理学会春季学術講演会(神奈川工科大学)(招待講演), 2013/3/27
- ⑤ T. Kudo and H. Ishihara, Resonant optical trapping utilizing nonlinear optical effects, SPIE Optics + Photonics, San Diego, USA, 2013/8/25-29
- ⑥ Y. Tsuboi, T. Shoji and H. Ishihara, Plasmon-based optical trapping of soft matter nanoparticles, SPIE Optics + Photonics, San Diego, USA, 2013/8/26
- ⑦ Y. Minowa, Y. Nawaki, S. Okamoto and M. Ashida, Optical fabrication and manipulation of semiconductor nanoparticles in superfluid helium, SPIE Optics + Photonics, San Diego, USA, 2013/8/25-29
- ⑧ 芦田昌明, 半導体ナノ粒子の量子選択的光輸送, 日本物理学会2013年秋季大会(徳島大学)特別講演, 2013/9/25
- ⑨ 芦田昌明, 半導体ナノ粒子の量子選択的光輸送, 日本光学会年次学術講演会 Optics & Photonics Japan 2013(奈良県新公会堂)特別講演, 2013/11/13
- ⑩ S. Okamoto, S. Ichikawa, Y. Minowa and M. Ashida, Optical Fabrication of Semiconductor Single-Crystalline Microspheres in Superfluid Helium, 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, 2013/12/2
- ⑪ 岡本慎也、蓑輪陽介、芦田昌明, Whie-light lasing in ZnO microspheres fabricated by laser ablation, Photonics West 2012(招待講演)(Moscone Center, San Francisco, California, USA), 2012/1/22
- ⑫ 岡本慎也, 市川聡, 蓑輪陽介, 芦田昌明, 超流動ヘリウム中でのレーザーアブレーションによるZnO微小球の作製-構造と光学特性-, ナノ学会第10回大会(大阪大学会館), 2012/6/15
- ⑬ S. Okamoto, Y. Minowa and M. Ashida, Low threshold lasing in a single ZnO microsphere in ultraviolet and the whole visible region, The 10th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter, Nanostructured and Molecular Materials (EXCON 2012)

(Groningen, The Netherlands), 2012/7/5

- ⑭ T. Kudo and H. Ishihara, New types of laser manipulation utilizing nonlinear optical response, 10th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter Nanostructured and Molecular Materials (EXCON2012) (Groningen, The Netherlands), 2012/7/6
- ⑮ M. Ashida, Optical Fabrication and Manipulation of Nanoparticles, Regional Annual Fundamental Science Symposium 2012 (RAFSS 2012) (Persada Johor International Convention Centre, Johor Bahru, Malaysia), 2012/12/11
- ⑯ T. Kudo, Theoretical studies of nonlinear resonance radiation force exerted on nano-sized objects, SPIE Optics + Photonics 2011, (California, USA), 2011/8/24

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

該当なし

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

芦田 昌明 (ASHIDA, Masaaki)  
大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授  
研究者番号：60240818

### (2)研究分担者

蓑輪 陽介 (MINOWA Yosuke)  
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教  
研究者番号：50609691

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

### (3)連携研究者

飯田 琢也 (IIDA Takuya)  
大阪府立大学・21世紀科学研究機構・特別講師  
研究者番号：10405350