

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 5 月 29 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26610086

研究課題名(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る半導体の単結晶真球化

研究課題名(英文) Fabrication of semiconductor single-crystalline microspheres by laser ablation 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) 2,800,000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極めて小さな溶媒中で、レーザーアブレーションという、高強度光の物質への照射で表面を破壊して微小な粒子を作製する方法を実施し、世界で初めて、様々な半導体をミクロンサイズで単結晶真球化することに成功しました。半導体結晶はそれぞれ固有の結晶構造を有し、マイクロメートル程度の大きさに至ると、通常は立方体や針状などの固有な形状を示しますが、この成果を用いると、結晶構造によらず真球形状をした単結晶を得ることができます。

研究成果の概要(英文)：We successfully for the first time fabricated semiconductor single-crystalline microspheres by laser ablation, where the surface of target materials are broken under the strong laser irradiation to obtain fine particles, in superfluid helium with extremely low temperature and low viscosity. This result is rather surprising, because it seems almost impossible to obtain single-crystalline microspheres of semiconductors which have their own crystal structures and tend to grow in their own shapes in normal conditions.

研究分野：光物性物理学

キーワード：レーザー加工 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

我々は、極低温の環境を構築できる超流動ヘリウムを媒質として用いて、微粒子の作製や運動制御を行う実験を、その粘性の低さ、熱伝導率の高さなどに着目して進めてきた。

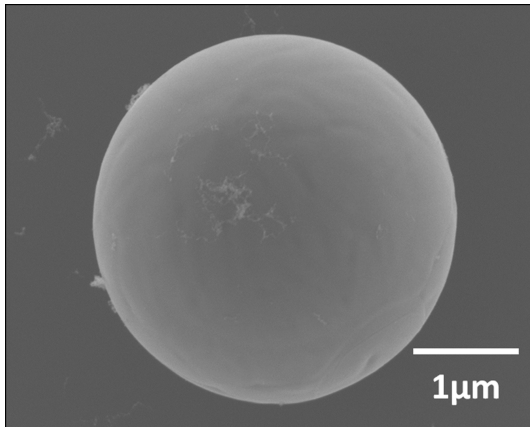


図 1 超流動ヘリウム中でのレーザーアブレーションで作製された ZnO 真球

この中に半導体微粒子を導入するため、超流動ヘリウム中でバルク材料に対してレーザーアブレーションを行い、結晶性の高いナノ・マイクロ粒子を作製することに成功した。図 1 は ZnO に適用した場合に作製された微粒子の走査電子顕微鏡像である。形状の真球性は非常に高く、光共振器としての性能が高いことも明らかとなった。このマイクロサイズの真球形状の作製は他の環境では困難であるが、歩留まりの向上が課題となっていた。

### 2. 研究の目的

上記の背景を受けて、超流動ヘリウム中でのレーザーアブレーションによる半導体マイクロ真球作製の適用範囲を拡大することを目的とした。図 2 の通り、この手法は結晶構造によらず、本来は異方的な構造をとる物質に対しても、真球が作製できる特徴を有する。実際、図 1 の ZnO はウルツ鉱型で、通常は針状結晶に成長する。

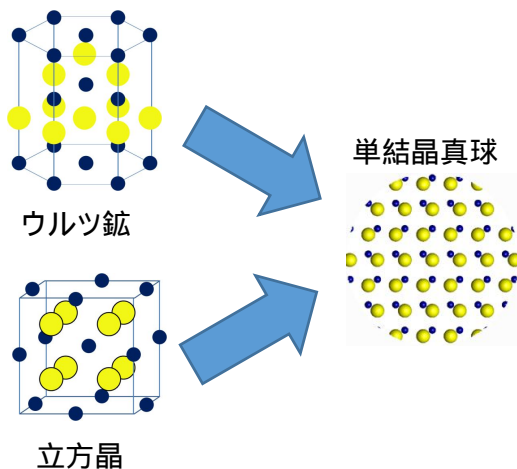


図 2 真球単結晶作製の概念図

### 3. 研究の方法

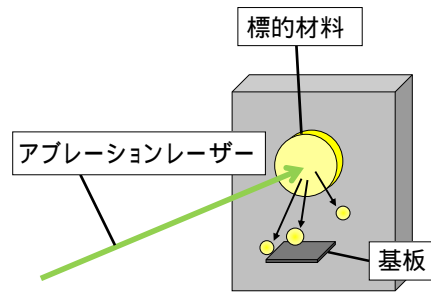


図 3 レーザーアブレーションによる微小球作製の模式図

図 3 のように、レーザーアブレーションの対象となる材料と作製された微粒子を捕集する基板(走査電子顕微鏡用 Si、光学顕微鏡用石英、透過電子顕微鏡用カーボングリッド)をヘリウムクライオスタット内に設置して実験を行った。レーザーには、主として、ナノ秒のパルス幅を持つ Nd:YAG レーザーおよびその第二あるいは第三高調波を用いた。アブレーション後、基板を取り出して、その上に堆積した微粒子の形状観察を行った。透過型電子顕微鏡を用いた測定では、顕微鏡像の他、電子線回折像の観察を行って、形状や結晶性を評価した。電子線の透過が困難な粒径が数百 nm 以上の粒子の観測には走査電子顕微鏡システムを用いた形状観察とエネルギー分散型蛍光 X 線分析による組成評価、カソードルミネッセンス測定による発光測定を行って、真球性や結晶性を評価した。マイクロサイズの粒子に関しては、光学顕微鏡を用いた測定を行った。

### 4. 研究成果

既に報告してきた ZnO 以外にも、CdSe, ZnSe といった異方的なウルツ鉱型半導体においてマイクロサイズの真球作製やそれを光共振器とした高効率なレーザー発振に成功した。さらに、等方的な結晶構造を有する Si, GaAs といった代表的な半導体にもこの手法が適用できること、すなわちマイクロ真球作製に成功した。他にも、TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> といった酸化物材料にも本手法が適用できることを見出した。

真球形状成長の機構は以下のように推定している。レーザー照射による材料の融解で生じた融液は、表面張力によって真球形状をとることになる。その温度はヘリウムの沸点より桁違いに高いため、周囲のヘリウムは気化しており、急冷が避けられる。一方、真球状の融液は周囲の気体ヘリウムを介して液体ヘリウムから当局的な圧力を受けているため、結晶固有の形状をとることができないまま固化する。この仮説の検証は今後の課題であるが、ヘリウム以外の他の溶媒の使用可能性の検討や、任意形状の作製などヘリウム中アブレーションの適用可能性を広げる意味でも重要であると考えている。

こうした結果から、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、結晶構造によらず、あらゆる物質の単結晶真球化が可能であることが判明した。但し、真球化の際、結晶構造や物質の価数が変化する場合も見出した。詳細は割愛するが、他の環境では得られない形状のみならず、結晶形や価数、新規機能が得られる可能性もあるものと期待される。

最後に、新たな成果の一例として、ZnSe単結晶真球の透過電子顕微鏡像などを以下に記す。真球形状が分かる顕微鏡像に加えて、

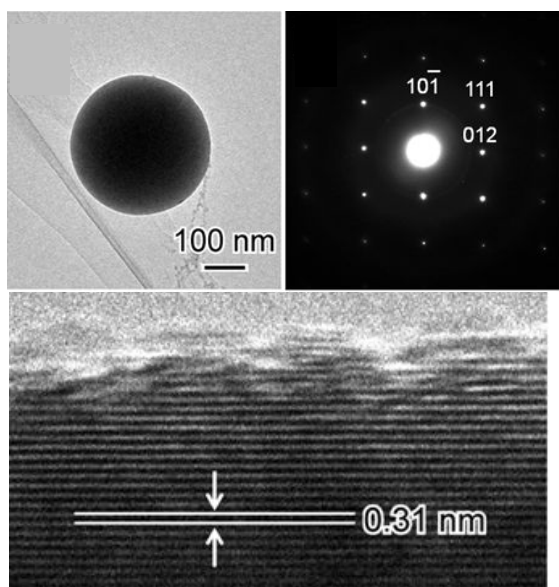


図4 作製されたZnSe真球の透過電子顕微鏡像(左上)、その電子線回折像(右上)、電子顕微鏡増の表面付近の拡大図(下)

電子線回折パターンはこの真球全体が単結晶となっていることを示している。さらに、拡大図に見える格子縞から、原子配列が表面付近まで乱れていないこと、すなわち結晶性の高さや表面付近の平滑性が分かる。

## 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 9 件)

T. V. A. Nguyen, A. N. Hattori, M. Nagai, T. Nakamura, M. Ashida and H. Tanaka, Electrical transport properties of (La,Pr,Ca)MnO<sub>3</sub> nanowires investigated using terahertz time domain spectroscopy, J. Appl. Phys. 査読有, 119, 125102 (2016). DOI:10.1063/1.4944601

A. Ishikawa, K. Miyajima, M. Ashida, T. Itoh, and H. Ishihara, Theory of Superfluorescence in Highly Inhomogeneous Quantum Systems, J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 85, 034703 (2016). DOI: 10.7566/JPSJ.85.034703

S. Fukushima, T. Furukawa, H. Niioka, M. Ichimiya, T. Sannomiya, J. Miyake, M. Ashida, T. Araki, and M. Hashimoto, Synthesis of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanophosphors by homogeneous precipitation method using excessive urea for cathodoluminescence and upconversion luminescence bioimaging, Optical Materials Express, 査読有, 6, 831-843 (2016). DOI: 10.1364/OME.6.000831

S. Okamoto, S. Ichikawa, Y. Minowa, M. Ashida, Lasing Properties of Semiconductor Microspheres with High Sphericity Fabricated by Laser Ablation in Superfluid Helium, Conference Digest - 2015 The European Conference on Lasers and Electro-Optic, 査読有, CE\_11\_5 (2015). ISBN: 978-1-4673-7475-0

A. N. Hattori, Y. Fujiwara, K. Fujiwara, T. V. A. Nguyen, T. Nakamura, M. Ichimiya, M. Ashida and H. Tanaka, Identification of Giant Mott Phase Transition of Single Electric Nanodomain in Manganese Nanowall Wire, Nano Lett. 査読有, 15, 4322-4328 (2015). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b00264

Y. Minowa, R. Kawai and M. Ashida, Optical levitation of a microdroplet containing a single quantum dot, Optics Lett. 査読有, 40, 906-909 (2015). DOI: 10.1364/OL.40.000906

S. Okamoto, S. Ichikawa, Y. Minowa and M. Ashida, Fabrication and Lasing Properties of Single-Crystalline Semiconductor Microspheres with Anisotropic Crystal Structures, MRS Online Proceedings Library, 査読有, 1736, mrsf14-1736-t08-02 (1-6) (2015). DOI: 10.1557/opl.2015.103

蓑輪陽介, 芦田昌明, 半導体ナノ粒子の光輸送, レーザー研究, 査読有, 42, (10) 771-775 (2014).

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. 査読有, 4, 5186 (1-4) (2014). DOI: 10.1038/srep05186

〔学会発表〕(計 23 件)

蓑輪陽介, 豊田侑助, 二階堂新也, 芦田昌明, 光浮遊中微粒子の被接触内部温度測定手法の開発, 日本物理学会 第71回年次大会(2016年) 20pBK-5 (東北学院大学 泉キャンパス) 2016/3/19-22

M. Ashida, Single-crystalline microspheres with high sphericity fabricated by laser ablation in superfluid helium, The 4th International Workshop on Microcavities and Their Applications (WOMA2015) (Hokkaido, Japan) (招待講演) 2015/12/1-4

小國友也, 杉本良平, 蓑輪陽介, 芦田昌明, ZnO マイクロ小球の低温における光学特性評価, 日本物理学会 2015 年秋季大会 18pPSA-26 (関西大学千里山キャンパス) 2015/9/16-19

鈴木淳平, 高橋佑太, 榎本勝成, 松島房和, 熊倉光孝, 芦田昌明, 森脇善紀, レーザーアブレーションにより生成した微粒子の超伝導性 II, 日本物理学会 2015 年秋季大会 19aBA-7 (関西大学千里山キャンパス) 2015/9/16-19

Y. Minowa, R. Kawai, M. Ashida, Optical trapping of microdroplet containing a single nanomaterial in helium gas, SPIE Optics + Photonics 2015, Optical Trapping and Optical Micromanipulation XII (San Diego, USA) 9548-17 (招待講演) 2015/8/9-12

S. Okamoto, S. Ichikawa, Y. Minowa and M. Ashida, Lasing Properties of Semiconductor Microspheres with High Sphericity Fabricated by Laser Ablation in Superfluid Helium, The European Conference on Lasers and Electro-Optic 2015, CE\_11\_5 (Munich, German) 2015/6/21-25

芦田昌明, レーザによる半導体真球作製, レーザ加工学会第 83 回講演会 11B1 (大阪大学 吹田キャンパス 銀杏会館)(招待講演) 2015/6/11-12

Y. Minowa, R. Kawai and M. Ashida, Optical trapping of a microdroplet containing a nanomaterial, Optical manipulation and its satellite topics (OMC'15) OMC5-2 (Yokohama) 2015/4/22-24

S. Okamoto, Y. Minowa and M. Ashida, Lasing of single-crystalline microspheres with high sphericity fabricated by laser ablation, Optical manipulation and its satellite topics (OMC'15) OMC6-3 (Yokohama) 2015/4/22-24

福島昌一郎, 新岡宏彦, 一宮正義, 三宅淳, 芦田昌明, 荒木 勉, 橋本 守, 近赤外発光・カソードルミネッセンスによるマルチスケール生体観察, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 14a-A10-2 (東海大学 湘南キャンパス) 2015/3/11-14

M. Ashida, S. Okamoto, S. Ichikawa and Y. Minowa, Fabrication and Lasing Properties of Single-Crystalline Semiconductor Microspheres with Anisotropic Crystal Structures, 2014 MRS Fall Meeting and Exhibit T8.02 (Boston, Massachusetts) 2014/11/30-2015/12/5

福島昌一郎, 新岡宏彦, 一宮正義, 三宅淳, 芦田昌明, 荒木 勉, 橋本 守, B204: 近赤外光・電子顕微鏡による相関バイオイメージング, 日本機械学会 第 25 回バイオフロンティア講演会 (とりぎん文化会館) 2014/10/3-4

S. Fukushima, H. Niioka, M. Ichimiya, J.

Miyake, M. Ashida, T. Araki and M. Hashimoto, Tens nanometer scale cathodoluminescence bioimaging with rare-earth doped nanophosphors, 第 75 回応用物理学会 秋季学術講演会 19a-C4-9 (北海道大学 札幌キャンパス) 2014/9/17-20

豊田侑助, 蓑輪陽介, 芦田昌明, 光トラップ中での微小球共振器の溶融, 日本物理学会 2014 年秋季大会 10aPS-77 (中部大学春日井キャンパス) 2014/9/7-10

鈴木淳平, [ハゲ]ノ下陽哉, 米山直弥, 榎本勝成, 松島房和, 熊倉光孝, 芦田昌明, 森脇善紀, レーザーアブレーションにより生成した微粒子の超伝導性, 日本物理学会 2014 年秋季大会 9pAW-9 (中部大学春日井キャンパス) 2014/9/7-10

川井諒一, 蓑輪陽介, 芦田昌明, 単一量子ドット 液滴系の光トラッピング, 日本物理学会 2014 年秋季大会 9pAD-4 (中部大学春日井キャンパス) 2014/9/7-10

福島昌一郎, 新岡宏彦, 一宮正義, 三宅淳, 芦田昌明, 荒木 勉, 橋本 守, 近赤外・カソードルミネッセンス相関観察を目指したナノ蛍光体粒子の開発, レーザ顕微鏡研究会第 40 回講演会 (理化学研究所) 2014/7/3-4

Y. Minowa, H. Tahara and M. Ashida, Optical manipulation of quantum dots in superfluid He, 1st OPTICAL MANIPULATION CONFERENCE (OMC '14) OMC1-2 (Yokohama, Japan) 2014/4/22-25

S. Okamoto, Y. Minowa and M. Ashida, Optical fabrication of single-crystalline microspheres with high sphericity, 1st OPTICAL MANIPULATION CONFERENCE (OMC '14) OMC7-4 (Yokohama, Japan) 2014/4/22-25

S. Fukushima, T. Furukawa, H. Niioka, M. Ichimiya, J. Miyake, M. Ashida, T. Araki and M. Hashimoto, Rare-earth doped nanophosphors for multi-colored cathodoluminescence and up-conversion luminescence bioimaging, Focus on Microscopy 2014 (FOM2014) P1-E/11 (Sydney, Australia) 2014/4/13-16

〔その他〕

ホームページ等

光を用いた半導体真球作製 <http://laser.mp.es.osaka-u.ac.jp/research.html>

世界初! ミクロンサイズの真球単結晶を作製 [http://resou.osaka-u.ac.jp/ja/research/2014/20140605\\_1](http://resou.osaka-u.ac.jp/ja/research/2014/20140605_1)

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

袁輪 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