

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13501

研究課題名（和文）共振器光浮遊によるナノ光物性の解明

研究課題名（英文）Optically levitated nanomaterials

研究代表者

蓑輪 陽介（Minowa, Yosuke）

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：50609691

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,700,000円

研究成果の概要（和文）：光を用いてナノ物質・微粒子を浮遊させて環境から隔離することで、その物性を明らかとすることを目的として、複数の光トラップ実験系の開発を行った。固体ナノ材料からは、浮遊状態における単一光子観測に成功した。また、浮遊状態の半導体微粒子からの発光スペクトルを測定することで内部温度の測定に成功した。さらに、浮遊状態で意図的に加熱を行うことで、その場アニーリングを行うことに成功した。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed two complementary optical trapping systems to isolate nano-materials from the surrounding environment and to reveal the fundamental nano-material properties. We have observed a single photon emission from solid state emitters. Furthermore, we demonstrated the temperature estimation based on the photoluminescence spectrum from the optically levitated semiconductor particles. In addition, we established in-situ annealing method of the levitated particles.

研究分野：光物理学

キーワード：光トラップ 光浮遊 微粒子

1. 研究開始当初の背景

物質のサイズを極限まで小さくすると、バルクとは質的に異なる新規な物性（以下、ナノ物性）が発現しうる。このような物質群はナノ物質とも呼ばれ、現在の物質科学には欠かせない存在となっている。ナノ物性発現の機構は、量子閉じ込め効果（量子ドット）や表面積効果（ナノ触媒）、空間的コヒーレンス効果（ナノ磁石）など多岐にわたっている。これらのナノ物性をさらに有効に利用していくためには、その機構を明らかにし、効果の増強や効率化を図る必要がある。

一方で、ナノ物性は、その機構によらず周囲の環境の影響を強く受けることがわかっている。これは試料のサイズ減少に従い、表面積の体積に対する割合が非常に大きくなるためであり、避けることは原理的に困難である。周囲の環境の種類によっては、本来現れるはずの興味深いナノ物性が覆い隠されてしまう場合もある。これまでの研究では、物理的にナノ物質の周りを保護するアプローチや、「ナノ物質+環境全体」を一つの系として扱うアプローチがとられてきた。しかし、ナノ物性とその機構の普遍的理解のためには、本質と環境の影響の切り分け可能な手法が必要不可欠である。そこで、何らかの手段を用いて、ナノ物質を環境から隔離し、その影響を限りなく抑制した状態での物性研究を行うことができれば、ナノ物質の本質を抽出できる可能性が期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、光トラップ技術によってナノ物質、特に微粒子を浮遊させ環境から隔離する実験系を構築し、対象とするナノ物質本来の光物性を明らかにする実験技術を確立することを目的とした。光トラップとは、光の持つ運動量を微小物質に与えることで、光の焦点付近に対象とする微小物質を捕捉することのできる技術である。主にマイクロメートルスケールの物質を対象とした液体中での研究が盛んに行われているが、本研究ではナノ物質を対象としたガス・真空中での光トラップを行った。具体的には、まず、単一量子ドットや単一ナノダイヤモンドを含む微粒子系を対象とし、ガス・真空中での光トラップによる浮遊を実証する。さらに、光トラップ下での時間積算発光・時間分解発光や散乱スペクトルなどを測定することで、対象とする微粒子の環境から隔離された状態での物性情報の抽出を狙う。

3. 研究の方法

上記の目的を達成するために、特徴の異なる

複数の光トラップ実験系を構築し、微粒子の光による浮遊を実現した。その上で、浮遊中の微粒子を対象として発光や散乱などの光測定を通じた物性解明を行う。すべての実験の共通の光トラップ用レーザー光源として連続波チタンサファイアレーザー（波長785 nm）を用いた。対象とする微粒子の直接吸収のない波長を選択することで光吸収に起因する輻射力の発生を抑え、安定な光トラップを実現する。各実験の目的に応じて、NAの大きな対物レンズを用いたシングルビームトラップ実験系と、作動距離を大きくしたデュアルビームトラップ実験系を使い分けた（それぞれ図1(a)と図1(b)に対応）。前者は、より深いトラップポテンシャルを得ることができるという特徴を持ち、後者はトラップ地点周辺により大きな自由空間を確保できるために、付加的な光照射が可能であるという特徴がある。波長の全く異なる複数の光を用いる際には、複数の光学系を統合可能な後者の実験系が適している。

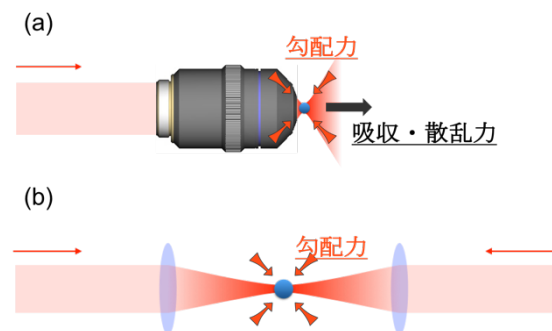


図1：(a)シングルビームトラップと(b)デュアルビームトラップの模式図。後者の方が動作距離が長くなり、自由空間を確保できる。

4. 研究成果

(1) 浮遊量子ドット CdSe/ZnS からの単一光子測定

室温大気中および室温ヘリウムガス中において、コロイド型の量子ドット CdSe/ZnS を光トラップさせることに成功した。まず、非共鳴の勾配力を増強させるために、エタノールの透明マイクロ液滴を利用して単一量子ドットをシングルビームトラップした。トラップに用いるレーザー光が高強度であるため、二光子吸収過程が高い確率で起こる。この二光子吸収過程を通じた光励起によって、付加的なレーザーなしに発光観測に成功した。さらにその発光の二次の相関を測定することで、単一光子発生であることも確認した。時間積算発光スペクトル測定から、不均一性を取り

除いた均一幅（およそ 15 nm の半値全幅）の決定にも成功した。また、スペクトル形状が時間的に変化し続けるスペクトル拡散の様子も観測された。このスペクトル拡散も単一量子ドットを含む、固体単一光子源特有の現象である。

また、異なる表面修飾を持つ量子ドットなど様々なタイプのコロイド型量子ドットについて光による浮遊を行ったが、どの場合についても光トラップ後の試料の劣化が観測された。光トラップ開始後しばらくは強い単一光子発生が見られるが、時間経過とともに発光量が減少していき、最後には完全に発光が生じなくなる。これは、光励起後の非輻射緩和による加熱などが原因となり、量子ドット自体の劣化が起きているためだと考えられる。そこで、より光照射に対して頑強なダイヤモンドのナノ粒子（ナノダイヤモンド）を試料として、光トラップによる浮遊実験に取り組んだ。

(2) 浮遊ナノダイヤモンド単一 NV 中心からの発光測定

室温大気中および室温ヘリウムガスや真空中において、単一のナノダイヤモンドを光トラップさせることに成功した。シングルビームトラップによる安定な光トラップが確認された。ナノダイヤモンド中には、ランダムに NV 中心（平均 1 個以下）が含まれているため、浮遊状態のナノダイヤモンドからの単一光子発生が期待できる。トラップに用いるレーザー光と同軸に連続波緑色レーザー（波長 532 nm）を励起光として導入することで、光トラップ開始時から発光を測定した。

量子ドットの場合と同様に、光トラップからの時間経過とともに発光が減少していき、最後には消光する様子が見られた。しかしながら消光後も、微粒子が光トラップされ続ける様子を微粒子の散乱光から確認することができた。このことから、ナノダイヤモンドが、光励起と、それに続く非輻射緩和によって加熱され、グラファイト化している可能性が高いことがわかった。このグラファイト化は、ダイヤモンドの大きなバンドギャップエネルギー（5 eV 以上）を考慮すると、多光子吸収ではなく、不純物や欠陥に起因する吸収が原因だと考えられる。

以上(1)と(2)の結果から、単一微粒子を光によって浮遊させると、本来直接吸収が予想されない場合であっても多光子過程や欠陥・不純物吸収を通じて高い確率で励起が起こることが明らかとなった。これは微粒子の光浮遊には、強く集光した高強度レーザー光が必要であることに起因している。この予期しない

励起後に、非輻射緩和を通じて試料の加熱・変質・劣化が生じている可能性が考えられる。そこで、浮遊状態にある微粒子の内部温度を非接触に測定するための手法開発に取り組んだ。この手法は、物性探索にとって重要なパラメーターである温度を浮遊状態で測定可能にするものであり、上記現象に限らない応用可能性・大きなインパクトが期待できる。

さらに、浮遊微粒子の不純物や欠陥に起因する不要な吸収を抑制するためには対象とする微粒子の高品質化が重要となる。その高品質化のための手法の1つとして、浮遊中の微粒子の、その場アニーリングの実装についても取り組んだ。浮遊状態を保ったまま微粒子を高品質化する技術の実現は、本研究目的の達成に大きく貢献するものである。微粒子の高品質化は、浮遊状態のナノ物性解明に必要な不可欠な要素技術である。

(3) 浮遊 ZnO 微粒子を用いた非接触内部温度測定

一般に半導体のバンドギャップエネルギーは室温から極低温の間で強く温度依存することが知られている。これは、熱膨張と格子振動の効果による。そこで、発光効率の高い直接遷移型半導体からなる微粒子を光トラップした状態で発光を測定することで、その発光スペクトルから温度測定が可能であることが期待できる。そこで、本研究では半導体 ZnO 微粒子を用いて、この手法を実証することとした。室温大気中においてデュアルビームトラップによって ZnO 微粒子の光トラップに成功した。トラップレーザー光と同軸に、励起用紫外レーザー光（波長 367 nm）を導入することで浮遊 ZnO 微粒子からの発光を観測した。さらに、浮遊 ZnO 微粒子に CO₂ レーザー光（波長 10.6 μm）を照射した。この照射により、自由キャリア吸収と二次のフォノン吸収が起きるため、非接触での加熱が起こると予想された。この CO₂ レーザー光照射を行うことで、実際に ZnO 微粒子からの発光スペクトルの変化を観測することに成功した。スペクトルの変化から数十 K の温度上昇と見積もられた。この温度上昇はレーザー照射による加熱効果と黒体輻射と空気分子との衝突による冷却効果の釣り合いから予想される温度上昇と良い一致を示した。

(4) 浮遊シリカ微小球のアニーリングと非接触サイズ測定

シリカ微小球（直径およそ 3 μm）を試料として、デュアルビームトラップによる光浮遊を行った（図 1 (b) および図 2）。浮遊状態を

保ったまま、その場でアニーリングを行うために、光浮遊中のシリカ微小球に CO₂ レーザー照射を行った。Si-O-Si 結合の振動モード共鳴により、大きな吸収・加熱が期待できる。アニーリングの効果を確認するために、CO₂ レーザー照射の前後で白色光散乱スペクトルを測定することで、微小球のウィスパーリングギャラリーモードの同定を行った。

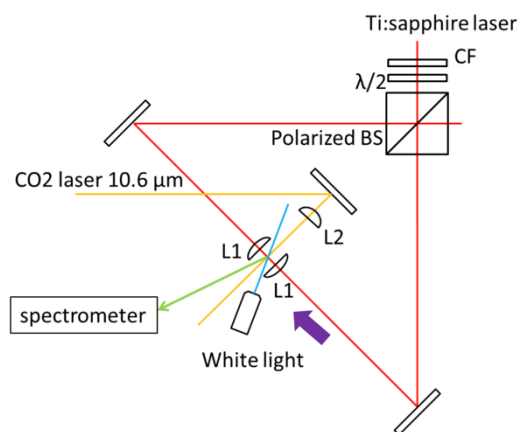


図 2：実験の模式図。

ウィスパーリングギャラリーモードの共鳴波長は微小球のサイズや屈折率によって決定されるため、アニーリングの効果を反映していると期待できる。CO₂ レーザー光を照射した後に、冷却過程を経てから白色光散乱を測定した。CO₂ レーザー照射強度を 0~7 kW/cm² の間で変化させつつ、白色光散乱を測定することで、実際にウィスパーリングギャラリーモードの短波長シフトを確認した (図 3)。Free Spectral Range のおよそ 40% に対応する 7 nm におよぶ大きなシフトを実現した (波長 660 nm 付近の共鳴について)。この短波長シフトはおおよそ数%の体積減少に対応することが明らかとなった。この体積減少は、アニーリングによりシリカ微小球内部と表面からの水分子や有機分子の脱離が生じたためであり、先行研究によるアニーリング効果とも定量的に良い一致が示された。一方で、CO₂ レーザー光による加熱と、黒体輻射および空気分子との衝突による冷却の釣り合いから、およそ 600 K もの高温状態でのアニーリングが行われているということがわかった。これらの結果について、論文としてまとめ出版した (下記、主な発表論文の 1)。

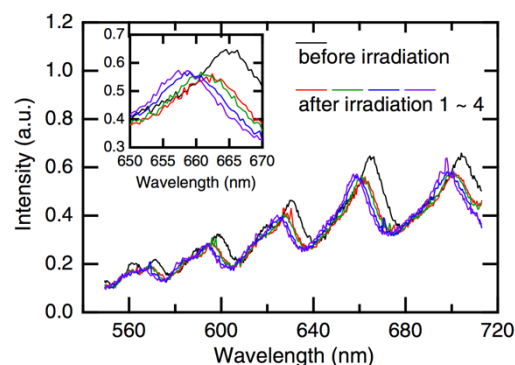


図 3：アニーリング前後の白色光散乱スペクトル (Reprinted from Journal of the Optical Society of America B, 34, C20-C24 (2017). doi: 10.1364/JOSAB.34.000C20)。

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 4 件)

1. Y. Minowa, Y. Toyota, and M. Ashida, "In situ tuning of whispering gallery modes of levitated silica microspheres," Journal of the Optical Society of America B, 34, C20-C24 (2017). 査読有 doi: 10.1364/JOSAB.34.000C20
2. Y. Minowa, Y. Oguni, and 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
3. Y. Minowa, Y. Oguni, and M. Ashida, "Fabrication of semiconductor microspheres with laser ablation in superfluid helium," Proc. SPIE 10252, Optical Manipulation Conference, 102520N (2017). 査読有 doi: 10.1117/12.2274888
4. H. Fujiwara, T. Kiss, Y. K. Wakabayashi, Y. Nishitani, T. Mori, Y. Nakata, S. Kitayama, K. Fukushima, S. Ikeda, H. Fuchimoto, Y. Minowa, S.-K. Mo, J. D. Denlinger, J. W. Allen, P. Metcalf, M. Imai, K. Yoshimura, S. Suga, T. Muro and A. Sekiyama, "Soft X-ray angle-resolved photoemission with micro-positioning

techniques for metallic V2O3,"
Journal of Synchrotron Radiation 22,
776-780 (2015). 査読有
doi: 10.1107/S1600577515003707

〔学会発表〕(計 16 件)

1. Y. Minowa, Y. Oguni, M. Ashida,
"Fabrication of semiconductor
microspheres with laser ablation in
superfluid helium,"
The 4th Optical Manipulation
Conference (OMC'17) Yokohama
(Japan), 19-21th April, 2017
2. M. Ashida, Y. Minowa, M. Kumakura,
Y. Takahashi, F. Matsushima, and Y.
Moriwaki,
"Fabrication of Superconducting Micro
Particles by Laser Ablation in
Superfluid Helium,"
CLEO 2017 San Jose (USA), 14-19th
May, 2017
3. 二階堂新也, 蓑輪陽介, 芦田昌明,
微粒子の光冷却に向けた光トラップ系の
構築
日本物理学会第 72 回年次大会, 大阪大学
豊中キャンパス (大阪府豊中市) 2017 年
3 月 19 日
4. 鈴木達朗, 蓑輪陽介, 芦田昌明,
超流動ヘリウム中レーザーアブレーション
による微粒子作製とそのダイナミクス
日本物理学会第 72 回年次大会, 大阪大学
豊中キャンパス (大阪府豊中市) 2017 年
3 月 19 日
5. 小國友也, 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
により作製した微小球光共振器の
光学特性と結晶性の評価
第 27 回光物性研究会, 神戸大学 (兵庫県
神戸市) 2016 年 12 月 3 日
6. 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) Yokohama (Japan),
19-20th May, 2016
7. 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) Yokohama (Japan)
May, 19-20th, 2016
8. 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, 東北学
院大学 泉キャンパス (宮城県仙台市)
2016 年 3 月 20 日
9. Y. Minowa,
"Optical Levitation of a Single
Semiconductor Nanoparticle,"
OSA Levitated Optomechanics
Incubator, Washington, DC (USA), 2-
4th December, 2015 (招待講演)
10. 小國友也, 杉本良平, 蓑輪陽介, 芦田昌
明,
ZnO マイクロ微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, 関西大
学千里山キャンパス (大阪大学吹田市),
2015 年 9 月 18 日
11. 永井正也, 高橋雄大, 向井紀之, 蓑輪陽
介, 芦田昌明, 鈴木健仁, 高柳 順, 大竹
秀幸,
構造のある金属平行板導波路をベースと
した THz 波長板
第 76 回応用物理学会 秋季学術講演会
名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市),
2015 年 9 月 14 日
12. M. Nagai, Y. Takahashi, N. Mukai, Y.
Minowa, M. Ashida, J. Takayanagi and
H. Ohtake,
"Wave plate composed of stacked
parallel metal plates in THz frequency
region,"
The Second International Symposium
on Frontiers in THz Technology
(FTT2015) Hamamatsu, Shizuoka
(Japan), 30th August-2nd September,
2015
13. Y. Minowa, R. Kawai, M. Ashida,
"Optical trapping of microdroplet
containing a single nanomaterial in
helium gas,"
Optical Trapping and Optical
Micromanipulation XII, 9548-17, San
Diego Convention Center San Diego,

California (USA), 9-12th August, 2015
(招待講演)

14. S. Okamoto, S. Ichikawa, Y. Minowa
and M. Ashida,
"Lasing Properties of Semiconductor
Microspheres with High Sphericity
Fabricated by Laser Ablation in
Superfluid Helium,"
CLEO/Europe-EQEC 2015 Munich
(Germany), 24th June, 2015
15. Y. Minowa, R. Kawai, M. Ashida,
"Optical trapping of a microdroplet
containing a nanomaterial,"
Optical Manipulation Conference'14,
the Pacifico-Yokohama, Kanagawa,
(Japan), 22-24th April, 2015
16. S. Okamoto, Y. Minowa, M. Ashida,
"Lasing of single-crystalline
microspheres with high sphericity
fabricated by laser ablation,"
Optical Manipulation Conference'14,
the Pacifico-Yokohama, Kanagawa,
(Japan) , 22-24th April, 2015

〔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〕

ホームページ

<https://sites.google.com/site/minowayosukeonweb/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

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