



Title	超流動ヘリウム中における真球状微粒子の作製
Author(s)	芦田, 昌明
Citation	大阪大学低温センターだより. 2018, 168, p. 10-15
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/70639
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

超流動ヘリウム中における真球状微粒子の作製

基礎工学研究科 芦田 昌明

E-mail: ashida@mp.es.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

極限環境における物質の作製は、超高压・超高温化におけるダイヤモンドの合成など、よく知られている。ここでは、超流動ヘリウムという特殊な流体で満たされた空間内で、高強度レーザーを集光して高温状態を作り出した際に生じる特異な微小構造について報告する。高強度パルスレーザーの照射による加工技術は多くの製造現場で欠かせないものとなっているが、物質科学の分野ではパルスレーザー堆積法と呼ばれる融点の高い酸化物薄膜の作製法として有名である。瞬間的な温度上昇が可能のため、極低温下でもあらゆる物質の融液を得ることができ、他の環境では得られない形状、あるいは新物質が得られる可能性がある。実際、我々は多くの物質を真球状微小球に成形することに成功したが、それらは興味ある特徴を有していた。

実験方法は単純で、液体ヘリウムクライオスタット内に微小化したい物質の結晶あるいは焼結体を設置し、そこにQスイッチNd:YAGレーザーの二倍高調波（パルス幅: 10 ns, パルスエネルギー: 0.1 J/cm^2 , 繰り返し: 10 Hz）を照射して表面を破壊した。この作業は、減圧して超流動相にした泡の出ない状態で行っている。照射位置の下方にSi基板（走査電子顕微鏡観測用）及びカーボングリッド（透過電子顕微鏡観測用）を置いて表面に作製された微小構造物質を堆積させ、クライオスタットから取り出した後に、各種顕微鏡で形状などを観察した。

2. 異方的結晶構造をもった半導体の真球形状化

結晶を真球状に成形するのは容易でない。ミクロン程度より小さなサイズに対しての研磨は困難であり、化学合成や融液の冷却など、表面張力による自己組織化とも言うべき方法が用いられる。この際、結晶性と真球度の両立は困難であり、ガラスや高分子などアモルファス状の微小球が作製されている。結晶性を重視すると、ファセット面が生じてしまうからである。こうした中、我々は図1に示すような真球度の高いミクロンサイズの微小球を作製することに成功した[1]。

ZnOの結晶構造はウルツ鉱型であり、通常は六角柱状の結晶が成長する。今回、サイズは不揃いながらも、数ミクロン以下のサイズの真球度の高い微粒子を作製することができた。それらの結晶性の確認には、透過電子顕微鏡観察が有効である。

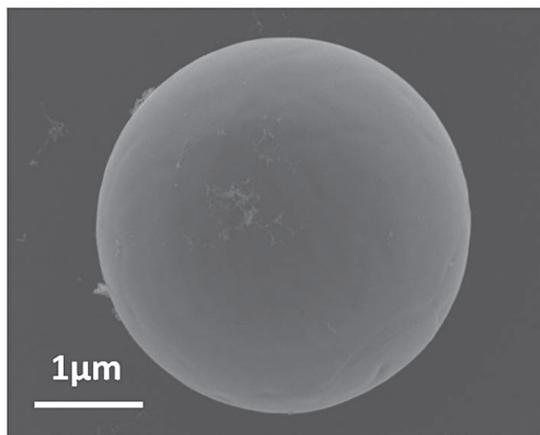


図1 超流動ヘリウム中で作製したZnO微小球の走査電子顕微鏡像の一例。

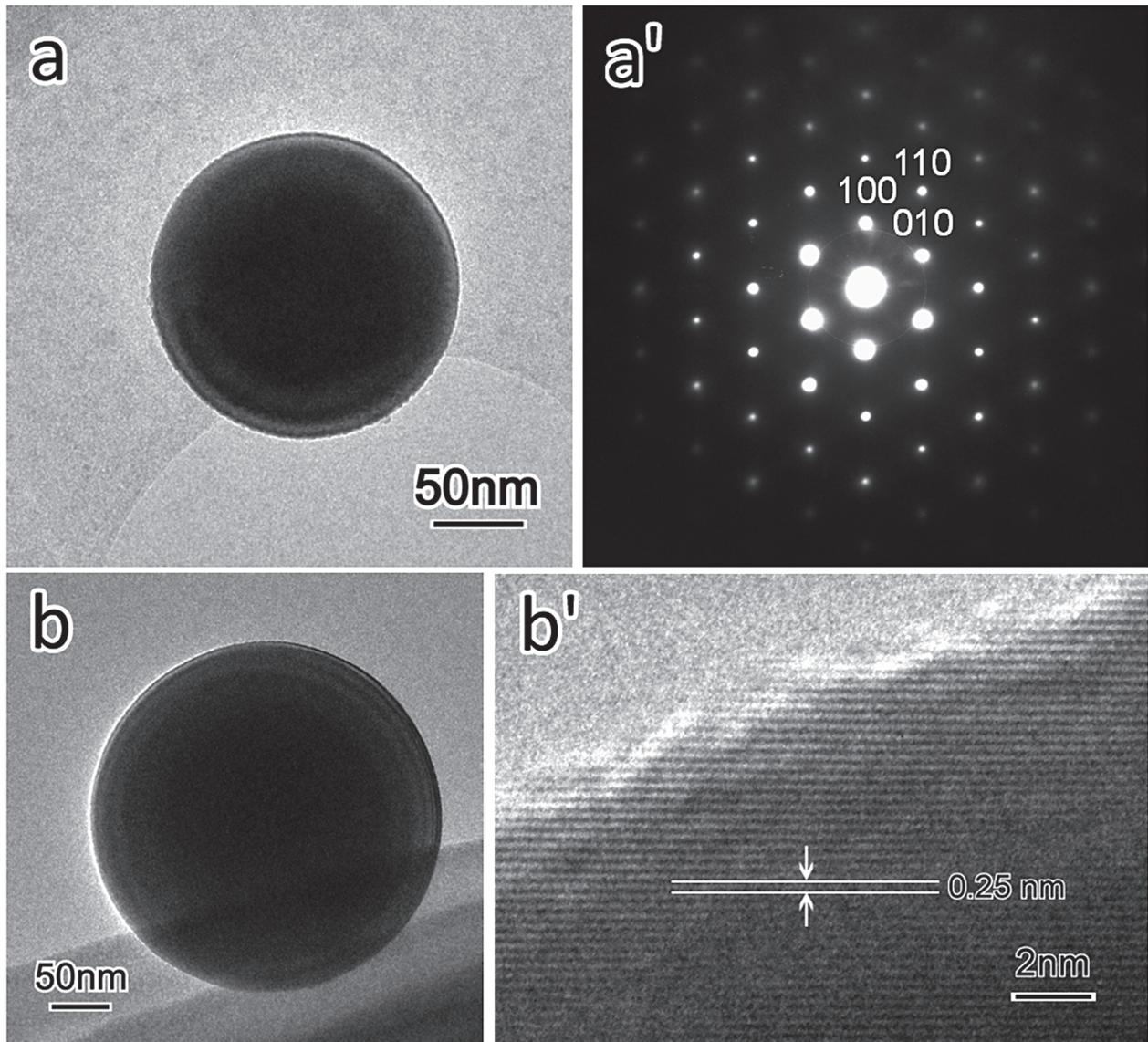


図2 超流動ヘリウム中で作製したZnOサブミクロン球の透過電子顕微鏡像(a, b, b')と電子線回折パターン(a')。aの微小球に対する電子線回折パターンがa'である。記載の格子面に対する回折が明瞭に観測されている。bの微小球の表面近傍を拡大した顕微鏡像がb'である。格子間隔も記す。

それが可能なサブミクロンサイズの微粒子に対する観測例を図2に示す。この結果から、真球状微小球は単結晶となっていることが判明した。図2aの微小球の電子線回折パターンが図2a'である。結晶構造を反映したパターンが明瞭に観測されており、この微小球が単結晶である証拠となる。さらに、図2bの微小球の高分解能像である図2b'に見られる格子縞が示す通り、表面近傍まで結晶性が高いことも明らかとなった。こういった情報から得られる格子定数はバルクのZnO結晶と近く、異方的な結晶構造を保ったまま、真球に近い形状に成形されている。他に、CdSeやZnSeなどの異方的結晶構造をとる物質においても、同様の観測によって、サブミクロンサイズの真球状単結晶が作製できることを確かめた[1]。

こうした構造が作製できる理由であるが、表面張力によって真球形状化している融液が、周囲の気化した（高温の）ヘリウムで徐冷される一方、背後の液体ヘリウムから気体ヘリウムを介して等方的な圧力を受けるため、ファセットを有する形状に成長できないためと考えている。

3. 微小球の光学特性

真球度の高さは、以下のような微小球の光学特性に現れる。可視光の波長よりも大きなミクロンサイズの微小球は、光を内部に閉じ込めることができる、すなわち光共振器として働く。この共振器のモードは、Whispering Gallery Mode (WGM) と呼ばれている [2]。直感的には、水素原子の Bohr モデルに登場する、電子波の波長 λ と電子の軌道半径 r の関係

$$2\pi r = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

を、光の微小球内の屈折率を考慮した波長 λ と微小球半径 r に置き換えて頂くとわかりやすいかと思われる。実際には、量子力学で水素原子を扱う際に Schrödinger 方程式を球対称な Coulomb ポテ

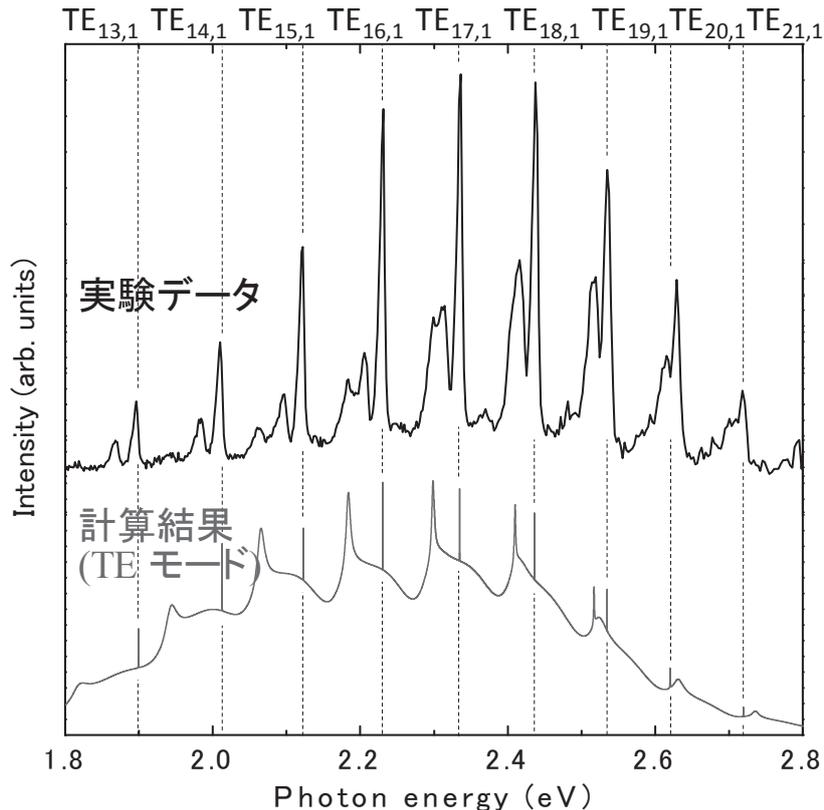


図3 ZnOマイクロ球のレーザー発振スペクトル（上段）とWGMの計算結果（下段）。閉じ込め効率が高いことに対応して、点線で記されたオーダーナンバー1のモードの計算結果はスペクトル幅が非常に狭いことに注意されたい。

ンシャル下で解くのと同様、Maxwell方程式を微小球に対して解くことでWGMが決定される。従って、水素原子のエネルギー準位を決定するのと類似の、モードを特徴づける自然数に対応してWGMのエネルギー位置が計算できる。電磁波の場合、偏光の自由度に対応してTEモードとTMモードが存在するが、前者に対して直径 $1.8 \mu\text{m}$ のZnO真球を仮定した場合の計算結果が図3の下段である [1]。点線で示したエネルギー位置は、上軸に示す通り、TEモードのあるシリーズに対応している。その添字は順に、角運動量に対応するモードナンバー、動径方向の電場分布に対応するオーダーナンバーを表している。ここでは、オーダーナンバーが1の、電場が表面付近に局在していて最も閉じ込め効率が高いものを選び出している。

図3上段は、作製された微小球1個を、光学顕微鏡を用いて光励起してレーザー発振させた際の発光スペクトルであり [1, 3]、複数のモード構造が見られているものの、強度が強くスペクトル幅が狭

い（光が閉じ込められている時間が長い、従って光の閉じ込め効率が高い）ピークは全て、オーダーナンバー1の計算位置とよく一致している。これは微小球の形状が真球に近いことを示すものである。さらに、レーザー発振を生じるための励起強度（閾値）は 100 W/cm^2 であり、六角柱状のZnO結晶の場合より3桁ほど小さいこともわかった[3, 4]。真球形状の有用性を示す一例である。また、他の結晶、CdSe, ZnSeなどのマイクロ球においても、同様のWGMによるレーザー発振の観測に成功した[1]。

4. 超伝導微小球の磁気トラップ

金属に対しても同様の手法で、真球状微小球の作製に成功した。極低温下の金属微粒子は超伝導状態になるものも多く、作製されたものの特性を評価する一環として、Meissner効果による磁気トラップを試みた。特に、In, Reは液体ヘリウム温度以下の超伝導転移温度（前者は3.4 K, 後者は1.9 K）を有するので、超伝導現象を捉えているかどうかの確認も容易であると考え、最初の対象とした。

図4はクライオスタット内に設置した磁気トラップの模式図である。永久磁石の同極どうしを向かい合わせることで、黒点を書かれた中点付近に磁場 B が最小となる領域が存在する。こういった四重極磁場の下では、完全反磁性を示す超伝導微粒子は、例えば2つの磁石を結ぶ方向を z 軸にとると、

$$F \propto -\partial B / \partial z \quad (2)$$

と書ける力 F を受ける。これに垂直な方向も同様に黒点方向に力が働き、超伝導微粒子は（重力を受けて $B=0$ より僅かに鉛直方向に下降するものの）黒点付近にトラップされる。実際、ネオジウム磁石を使った実験で、In, Reのマイクロ球が磁気トラップしている様子を観測することに成功した[5]。また、液体ヘリウムの温度を上昇させ、超伝導転移温度を超えると、微粒子がトラップから離れて落下することも確認した。現在、トラップされた超伝導微粒子に光を照射し、光圧を与えることで生じる運動の変化を研究している。

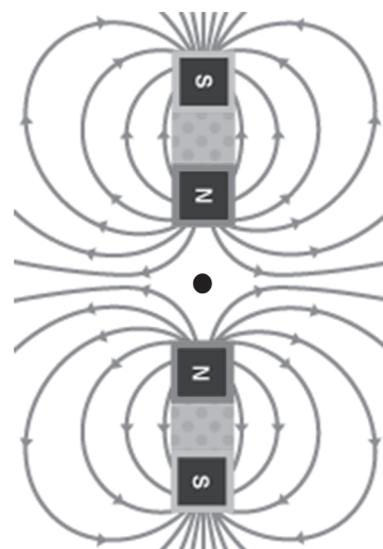


図4 永久磁石2個で生成した四重極磁場の様子。黒点は $B=0$ の点を表す。

5. 微小球の内部構造

透過電子顕微鏡で内部構造の観察が困難なミクロンサイズの微小球について、集束イオンビーム(FIB)を用いて球を切断し、内部を観測することを行った[6]。図5はその例である。殆どの場合、内部に空隙が見られた。空隙が小さければ、図5a'のようにその発光スペクトルにWGMが見られ、光学特性は良好であった。同図の上軸に示したモードナンバーを有するモードのオーダーナンバーは全て1であり、表面に電場が局在しているモードについては、内部に見られる大きさの空隙の影響は殆どないと考えられる。一方、空隙が大きく、球殻状の図5bの微小球においては、図5b'の通り、WGMが観測できなかった。

空隙が生じる理由は不明であるが、サブミクロン球にはこういった内部構造は見られないため、ミクロンサイズに至る際の成長過程に何らかの原因があるものと推察される。

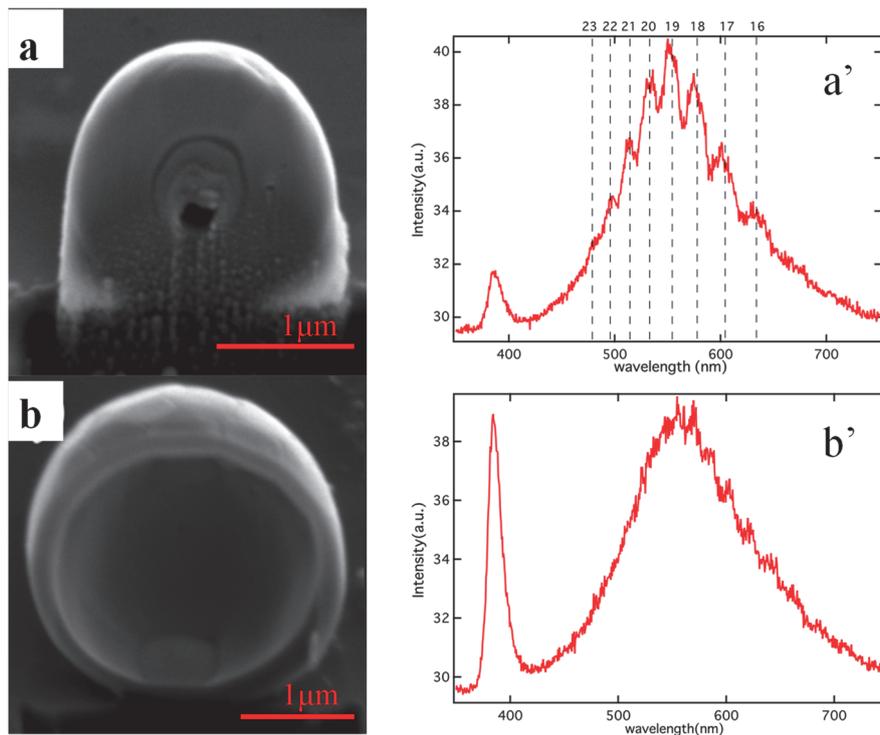


図5 FIBで切断したZnOマイクロ球の内部構造(a, b)及びその発光スペクトル(a', b')。WGMが観測されたa'の場合、そのモードナンバーも上軸に示す。aの場合、空隙が小さいため、WGMが観測されるが、bの球殻状のものには見られない。

6. おわりに

超流動ヘリウム中における高強度レーザー照射による真球状微粒子の作製について報告した。優れた光学特性を示すミクロンサイズの球の作製はこの方法以外では実現されていない。空気中のレーザー照射では真球度が悪く [7]、ナノ粒子群にレーザー照射を行ってサブミクロン球を作る方法ではミクロンサイズまでの大型化が不可能である [8]。水熱合成では球殻形状となり、レーザー発振するには強度不足である [9]。

本稿の内容は、卒業生の稲葉和弘博士及び岡本慎也博士、筆者の研究室の藁輪陽介助教、ナノサイエンスデザイン教育研究センターの市川聡准教授、福井大学熊倉光孝准教授、富山大学森脇善紀教授らとの共同研究によるものである。本稿は萌芽研究特集でもあるので科学研究費補助金による助成を詳しく記す。萌芽研究「超流動ヘリウム中における半導体量子ドットの生成と光マニピュレーション」に始まり、挑戦的萌芽研究「ヘリウム中における超伝導微粒子の光による作製と選別」及び「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」の援助を受けて行われてきた。現在は、基盤研究 (B)「極低温下でのレーザー照射による単結晶微小物質の作製」及び新学術領域研究「光圧によるナノ物質操作と秩序の創生」の援助を受けている。

ここで紹介した実験は、液体ヘリウムを大量に使用できる環境にいるからこそ実現できたものであり、日頃大変お世話になっている低温センター豊中分室の職員の皆様に心より感謝申し上げる。

参考文献

- [1] S. Okamoto, *et al.*, *Sci. Rep.* **4**, 5186 (2014).
- [2] K. Vahala, *Nature* **424**, 839 (2003).
- [3] S. Okamoto, Y. Minowa, and M. Ashida, *Proc. of SPIE*, **8263**, 82630K1-7 (2012).
- [4] J. Dai, C. X. XU, K. Zheng, C. G. Lv, and Y. P. Cui, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 241110 (2009).
- [5] Y. Takahashi, *et al.*, *Appl. Phys. Express* **10**, 022701 (2017).
- [6] Y. Minowa, Y. Oguni, and M. Ashida, *Opt. Express*, **25**, 10449(2017).
- [7] D. Nakamura *et al.*, *J. Laser Micro/Nanoengineering* **8**, 296 (2013).
- [8] H. Wang, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 6361 (2010).
- [9] T. H.-B. Ngo, *et al.*, *Opt. Express* **24**, 16010 (2016).