

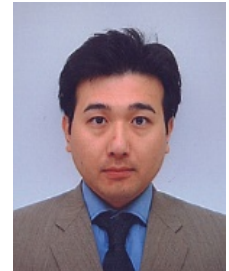
■受領No.1307

熱電変換特性を発現するナノ周期構造の コヒーレントフォトンクラフトに関する研究

代表研究者

下間靖彦

京都大学 大学院工学研究科 材料化学専攻 准教授



1. 研究目的

間接遷移型半導体内部に超短パルスレーザー光を集光照射すると、その集光部近傍にはナノスケール周期で結晶構造が歪んだ構造が自己組織化される。この結晶構造の歪みの原因は、光誘起された電歪効果によって、偏光方向に平行な方向に光誘起された応力分布形成の結果と考えられる。このナノスケールでの結晶構造の歪みによって、結晶が示す本来の導電率や格子熱伝導率がナノ周期で変化すると期待される。このような半導体内部における光誘起ナノ周期構造の形成メカニズムを解明すると同時に、ナノ構造化間接遷移型半導体による熱電変換材料への応用の可能性を見出すことが本研究の目的である。具体的には、Si、GaP、 β -Ga₂O₃等の間接遷移型半導体結晶に加え、GaS、GaSe、SnS₂等のカルコゲナイド系層状半導体結晶を合成し、これらの内部にナノスケール周期で結晶構造を変化させた構造を光誘起する。この自己組織化した半導体材料について熱拡散率を光交流法により評価する。本研究の成果は、超短パルスレーザーと物質との新しい相互作用を巧みに利用することによって、これまでに発現されていない新しい機能を材料に付与することが期待できることにある。特に、バルクでは低い熱電変換能しか示さない材料であっても、コヒーレントなフォノン輸送制御に基づく熱伝導制御によって熱電変換効率を向上させることである。

2. 研究概要

本研究では、間接遷移型半導体であるSiおよび β -Ga₂O₃単結晶を対象とし、その内部にナノ周期構造を自己配列させ、光誘起ナノ周期構造を詳細に評価することによって、その形成メカニズムを解明する。このため、以下の2つの項目について実験を実施した。

(1) ナノ構造化半導体の作製：Siウェハに対して透過波長のレーザー光を用いたステルスダイシング技術が注目を浴びているが、数十ピコ秒からナノ秒オーダーのパルス幅のレーザーパルス（波長は1 μ m程度）を使用するため、熱由来の内部クラックしか形成できない。さらに最近、光誘起プラズマ電子の時間分解計測の結果から、フェムト秒オーダーのパルス幅のレーザーでは半導体材料の内部には構造変化は起きないとする報告がある [Appl. Phys. Lett. 105 (2014) 191103.]。実際にフェムト秒レーザーシングルビーム（パルスエネルギー：600 μ J）をSi結晶内部に集光照射したところ、光誘起構造形成を確認するには至らなかった。そこで我々は、光学遅延させたフェムト秒ダブルパルス照射系（中心波長1.24 μ m）を構築し、Si結晶内部にフェムト秒ダブルパルス列を集光照射したところ、ナノ周期構造が照射レーザーの偏光に平行に自己配列することを見出した [Phys. Status Solidi A 212 (2015) 715.]。同様の実験をGaAs結晶に対して実施したところ、ナノ周期構造の形成は確認できなかった。SiとGaAsの違いは、バンド構

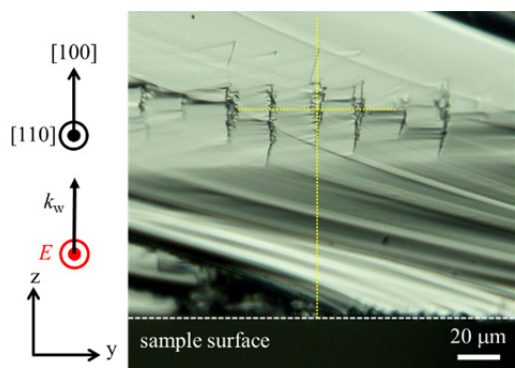


図1 Si結晶内部に光誘起ナノ周期構造を含む劈開面の光学顕微鏡写真。黄色点線に沿ってRSMを測定。レーザー光の伝搬方向(k_w)は[100]に平行。

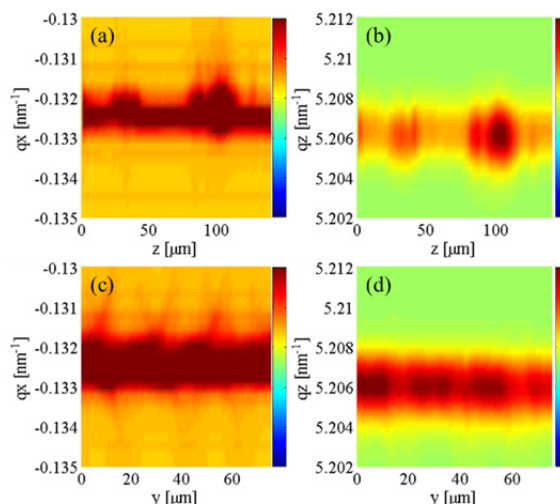


図2 逆格子マップ (RSM) 測定結果。図1 黄色点線のz方向(a, b)、y方向(c, d)に沿って測定。

造が間接遷移型または直接遷移型かの違いであるため、レーザーによって励起された自由電子等のキャリアの緩和過程が光誘起構造変化に関係しているものと考えた。Si結晶内部に光誘起したナノ周期構造を詳細に評価するため、エネルギー8 keV、ビーム径200nmの集束シンクロトロン放射光 (Spring-8; BL13XU) を用いて(220)回折ピーク (ブラッグ角: 23.80°) を用いた逆格子空間マップ (RSM) を測定した。RSMを測定したSi結晶内部に光誘起ナノ周期構造を含む劈開面の光学顕微鏡写真を図1に示す。図1中の黄色点線に沿ってz軸およびy軸方向にRSMを測定した結果を図2に示す。RSMの縦軸は、逆格子空間の(110)面に平行な qx または[110]方向に沿った qz であり、次式で示される。

$$\begin{aligned} qx &= \frac{1}{d_{100}} = \frac{2}{\lambda} \sin \theta \sin(\omega - \theta), qz \\ &= \frac{1}{d_{110}} = \frac{2}{\lambda} \sin \theta \cos(\omega - \theta) \end{aligned}$$

ここで、 λ , ω , θ はそれぞれシンクロトロン放射光の波長 (=1.55 μm)、試料表面に対する入射角、散乱角 2θ の半分である。z方向のRSM結果は、図1の測定位置と関係づけることができ、z \sim 100 μm でRSMに顕著な変化が観察された。(110)面は+y、-yの両方向に傾いており、[110]方向に引張応力が生じていることが分かった。またy方向の測定結果か

ら、z \sim 15, 40, 62 μm において顕著な変化が観察され、これらの領域においても[110]方向に引張応力が生じていることが示唆された。

(2) ナノ構造化半導体の形成メカニズム解明：最も低い直接遷移ギャップは29meVだけしか違わないものの、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶は間接遷移型であることが知られている [Appl. Phys. Lett. 109 (2016) 212104.]。一方、Snをドープすると、直接遷移型に変わるという計算結果も報告されている [Physica B405 (2010) 3899.]。そこでアンドープ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶および1mol%Snをドープした $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶について、光誘起ナノ周期構造形成の有無を評価した。レーザー照射後のクロスニコル像を比較すると、アンドープ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶においてレーザー照射部に局所的な複屈折が発現しており、ナノ周期構造形成が示唆された (図3)。さらに照射部を研磨により露出させた後、SEMにより観察した。図3よりアンドープ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶において、空隙またはクラックからなるナノ周期構造が形成されており、その方向は照射レーザーの偏光方向に対して垂直方向であることが分かった。これはSi結晶内部の場合と異なった。この理由について以下のように考察した。レーザー照射により電子が光励起されると、電子密度が再配分される。このため、次式で示されるような電子の状態密度変化に由来した電子応力および熱弾性効果に

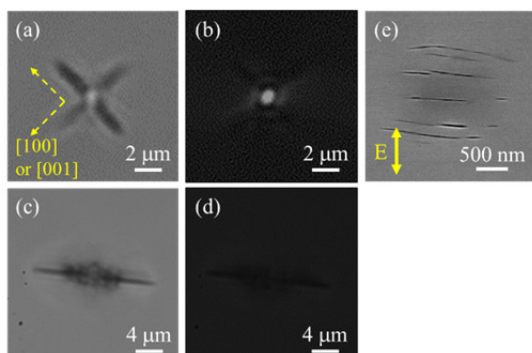


図3 アンドープβ-Ga₂O₃結晶内部のレーザー照射部近傍の光学顕微鏡像(a)、クロスニコル像(b)、1mol%Snドープβ-Ga₂O₃結晶内部のレーザー照射部近傍の光学顕微鏡像(c)、クロスニコル像(d)。(e) アンドープβ-Ga₂O₃結晶内部の照射部を研磨により露出させた表面のSEM観察像。

よる応力が誘起される。

$$\Delta\sigma = -B \frac{\partial E_g}{\partial P} N - 3B\beta\Delta T$$

ここで B , E_g , P , N , β , ΔT はそれぞれ体積弾性率、バンドギャップ、圧力、プラズマ電子密度、潜熱膨張係数、温度変化である。通常 B は正であるため、熱応力の寄与は負（引張応力）である。 $\partial E_g / \partial P$ は材料によって正、負の両方の値を示すため、Si結晶及びβ-Ga₂O₃結晶における電子応力の寄与について、第一原理計算により $\partial E_g / \partial P$ を求めた（図4）。バンドギャップの圧力変化の符号がSi結晶とβ-Ga₂O₃結晶で異なり、最終的にレーザー集光部近傍に生じる応力分布が異なったため、照射レーザーの偏光方向に対してSi結晶は平行、β-Ga₂O₃結晶では垂直方向にナノ周期構造が自己配列したと考えた。

3. 発表（研究成果の発表）

- 1) Y. Shimotsuma, S. Kubota, A. Murata, T. Kurita, M. Sakakura, K. Miura, M. Lancry, B. Pommellec, “Tunability of form birefringence induced by femtosecond laser irradiation in anion doped silica glass,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 100, 3912 (2017).
- 2) S. Gunji, M. Jukei, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Suematsu, K. Watanabe, K. Shimanoe, “Unexpected gas sensing properties of SiO₂/SnO₂ core-shell nanofibers under dry and

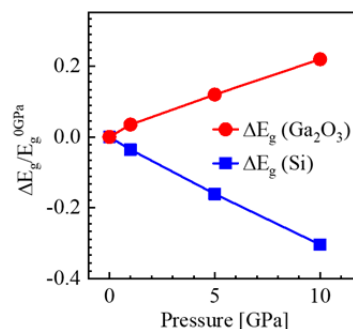


図4 Si結晶、β-Ga₂O₃結晶におけるバンドギャップの圧力変化の計算結果。

humid conditions,” *J. Mater. Chem. C*, 5, 6369 (2017).

- 3) Y. Shimotsuma, Y. Nakanishi, E. Kim, M. Sakakura, K. Miura, “Mechanisms of self-assembled periodic nanostructures induced by the femtosecond laser irradiation,” *International Conference on Laser Ablation* (Marseille, 2017).
- 4) Y. Shimotsuma, Y. Nakanishi, M. Sakakura, K. Miura, “Self-assembled periodic nanostructures embedded in wide bandgap semiconductor,” *CLEO-PacRim* (Singapore, 2017).
- 5) Y. Shimotsuma, “Photoinduced polarization-dependent nanostructures in various material and their applications,” *International Conference on Powder and Powder Metallurgy*, (Kyoto, 2017).