

令和 2 年 6 月 19 日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05089

研究課題名(和文)量子力学・電磁気学・古典力学を融合したレーザー加工シミュレーション手法開発

研究課題名(英文)Development of the laser processing simulation method

研究代表者

乙部 智仁(Otobe, Tomohito)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・関西光科学研究所 光量子科学研究部・主幹研究員(定常)

研究者番号：60421442

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：SALMONで得られる電子状態分布から、励起電子密度及び内部エネルギーを計算し、フェルミ-ディラック分布でそれらを再現するように温度と化学ポテンシャルを決定するプログラムを作成した。この際、半導体では価電帯と伝導帯間のエネルギー緩和が各バンド内での緩和に比べて遅いため、電子と空孔の温度は個別に扱えるようにした。この手法を用いて、電子と空孔を個別の温度と化学ポテンシャルでフィッティングする事で第一原理計算の結果をより良く再現できる事、励起過程の違いにより電子空孔それぞれの温度が大きく変わる事が明らかとなった。また、確立過程計算に必要な電子励起確率の新たな解析的式を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

モデル計算が主であったフェムト秒レーザー加工の初期過程の解析を、第一原理計算手法と言われる時間依存密度汎関数法とマックスウェル方程式を用いて行った。特に、より疎視的計算手法である確率過程モデルや分子動力学計算と上記手法を繋ぐための温度評価方法を提案した。これら解析手法を用いて、電場強度と電子温度、レーザー波長と加工深さ、バンド構造と電子温度といった様々なパラメータ間の関係性を明らかにすることができた。得られた知見と手法によりフェムト秒レーザー加工の理解及び予測に大きく寄与したものである。

研究成果の概要(英文)：From the distribution of electronic states obtained by SALMON, the density of excited electrons and internal energies were calculated. We made the program to determine the temperature and chemical potential so as to reproduce them in a Fermi-Dirac distribution. Since the energy relaxation between the valence and conduction bands is slower in semiconductors than in each band, the temperatures of electron and hole were treated separately. Using this method, we were able to fit electron and hole with their respective temperatures and chemical potentials to reproduce the results of the principle calculation. We also found that the temperature of electron and hole depend on the excitation process.

研究分野：レーザー科学

キーワード：フェムト秒レーザー加工 時間依存密度汎関数法

様式 C - 19, F - 19 - 1, Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

フェムト秒レーザーによる加工プロセス研究は主に現象主導で進んできた。それに対して物理過程の理解は現象論的取り扱いに限られている。特に光子エネルギーより光学ギャップが大きな透明材料や複合材料については、電子励起過程自体が複雑であるため実際の加工過程の理解まで達していない現状である。理解が進まない理由として、レーザー加工過程がアト秒からナノ秒、nmから μm に及ぶ現象であることが挙げられる。

レーザー加工の初期過程であり、最も重要な過程はレーザーによる固体電子励起である。電子励起は主に多光子吸収、トンネル励起、電子散乱（電子雪崩）によって起きる。これら現象は非線形・非摂動的電子ダイナミクスであり、定性的かつ定量的に扱うには電子状態（バンド構造）を正確に扱うことが不可欠である。

固体の基底状態の計算は、主に密度汎関数法（DFT）の基礎方程式であるコーン-シャム方程式を解くことで得られる。一方、電子ダイナミクスは時間依存密度汎関数法（TDDFT）および時間依存コーン-シャム（TDKS）方程式によって記述できることが広く知られている。申請者はこれまでに、TDKS方程式を実時間実空間法により解くことで、フェムト秒レーザーによる固体電子励起過程の記述に成功してきた。一方、電子励起は誘電関数の変化をもたらすため、電子励起電子ダイナミクスだけではそれによるレーザー伝搬の変化を取り入れることができない。そこで申請者は共同研究者と共にTDKS方程式とマクスウェル方程式を同時に時間発展させる多階層シミュレーション手法を開発した。この手法により、多光子吸収・トンネル励起と、電子励起によるレーザー伝搬の変化を時事刻々シミュレートできるようになった。

2. 研究の目的

時間依存密度汎関数法と電磁気学を融合した世界初の多階層第一原理計算法を用いて、高強度超短パルスレーザーによる固体の構造変化を解明する。レーザー加工では、まず固体電子の非線形励起が起き、エネルギー分布が熱平衡化する前に核の運動へ転化されて構造変化を引き起こす。レーザー加工においては、レーザー・固体相互作用の解明は精密かつ高速な固体機能材料の創出に直接つながる重要な課題である。本課題では、上記多階層第一原理計算法を分子動力学と融合し、電子励起から構造変化に至る非熱的加工の全体像のシミュレーションを可能とすることを目的とする。

3. 研究の方法

レーザーと物質の相互作用における電子ダイナミクスを解明するため、TDDFT と電磁場ダイナミクス（マクスウェル方程式）を同時に解く事ができる SALMON を利用することで半導体での励起電子密度、励起エネルギーの空間依存性を調べる。さらに得られる電子・空孔のエネルギー分布から温度を算出するプログラムを作成することで、2 温度モデルなどの確率方程式や分子動力学計算といったよりマクロな計算手法との融合を図る。

レーザー固体相互作用による電子励起後の固体表面の応答・変化を原子スケールから解明するため、古典分子動力学法（MD）を採用し、レーザー励起による電子温度上昇とその結果としての固体温度上昇をモデル化した二温度モデル MD を実装し、レーザーアブレーションシミュレーションを行うことで固体表面のレーザーに対する応答を調べる。

4. 研究成果

SALMON で得られる電子状態分布から、励起電子密度および内部エネルギーを計算し、フェルミ-ディラック分布でそれらを再現するように温度と化学ポテンシャルを決定するプログラムを作成した。この際、半導体では価電帯と伝導帯間のエネルギー緩和が各バンド内での緩和に比べて遅いため、電子と空孔の温度は個別に扱えるようにした。

まず、開発したプログラムを用いて炭化シリコン (3C-SiC) の励起のレーザー強度依存性を調べ、温度フィッティングを行った[1]。その結果、TDDFT で得られる電子空孔分布は電子の温度を一つとしてフィッティングすると定性的に全く違う分布となってしまう一方、電子と空孔を個別の温度と化学ポテンシャルでフィッティングすると比較的良好に元の分布を再現することが分かった。また、初期状態を有限温度としてレーザーを照射すると同じ励起電子密度であっても電子空孔温度によってエネルギー吸収効率は変化する事が分かった。これは高いエネルギー準位まで電子が占有することで系全体での有効質量が実効的に変化することによると思われる。

次にシリコンと 3C-SiC 表面にレーザーを照射した際のマクロなエネルギー及び温度分布を TDDFT とマックスウェル方程式を同時に解く事で調べた[2]。シリコン及び 3C-SiC でも同じく、最表面付近では指数関数的なエネルギー吸収量と電子温度の減少が見られるが、ある一定の深さより奥では電子温度は一定となる事が分かった。この温度の指数関数的変化から一定値への収束は、ケルディッシュパラメータが 1 となる辺りで起きており、トンネル励起から多光子吸収への移行によるものと思われる。シリコンと 3C-SiC では上記の特徴は一致していたが、電子温度の変化の仕方が 3C-SiC では一部ステップ関数的になる事が分かった。詳しく電子分布を調べてみると、3C-SiC ではバンド内に広く電子空孔が分布しており、励起強度によって電子比熱が変わることで温度分布が一様に変化しない事が分かった。

レーザー加工では物質によって様々な波長の光を使う事がある。波長と加工深さの関係性を、SALMON を用いて調べた[3]。シリコンに 800nm, 1600nm, 3100nm のパルスレーザーを照射した際、波長が長いほど、深くまで電子励起が起きる事が分かった。一般に、励起電子により形成されるプラズマの固有振動数がレーザーの振動数より高いと金属反射を起こすが、プラズマ層の厚みが波長より短ければ光は染み込む事ができる。この競合関係によりプラズマの振動数がレーザーの振動数に一致する深さは、物質中での光の波長の半分程度になる事が示された。

半導体などギャップのある物質のレーザー励起確率はケルディッシュによる解析的理論が利用される。しかしこの理論は直線偏光のみに対応しており、円偏光したレーザーでの励起確率は記述できない。これは円偏光したレーザーによる加工初期過程を確率モデルで記述する事が困難であった事を意味する。そこで、直線偏光及び円偏光による励起確率を同じ双極バンド近似から導き、偏光によるレーザー励起過程の違いを調べる事を可能にした[4]。この理論を用いてダイヤモンドの電子励起密度の偏光依存性の実験を定性的に再現することにも成功した[5]。

電子温度と格子温度の相互作用を考慮した二温度モデルを既存の大規模 MD コードに実装した。また近年、レーザーアブレーションのような高温現象においては電子温度上昇にともなう電子エントロピーの原子間ポテンシャルへの寄与が無視できないことが指摘されている。そのため、電子温度(電子エントロピー)依存型ポテンシャルを実装し、電子エントロピーの効果を考慮したレーザーアブレーション MD シミュレーションが可能となった。シリコンを対象として採用し、従来の電子温度非依存のポテンシャルと電子温度依存型ポテンシャルを用い、パルス幅 100fs で、いくつかのフルエンスでレーザーアブレーション MD を行い、2つのポテンシャルの結果を比較することでレーザーアブレーションにおける電子エントロピーの効果に関して以下のことが明

らかとなった。(1) レーザー入射直後の固体表面近傍の応力が電子エントロピーを考慮しない場合に比べ、5 倍程度大きく、2 倍程度深い圧縮応力場が発生する。レーザー入射初期に高温に達した電子温度は、深さ方向への熱拡散および格子系へのエネルギー授受により急速に低温になるため、10ps 程度後にはポテンシャルへの電子エントロピー効果は非常に小さくなるが、レーザー入射初期の応力上昇が次のような質的な変化をもたらす。(2) 種々のフルエンスにおいて、10-30nm 程度より深くまで融解する。(3) 同一フルエンスにおいて、原子状もしくは数原子クラスターでのアブレーションが3 倍ほど増加し、10 原子以上の飛散クラスター数は減少する。このように、原子間ポテンシャルの電子温度依存性は、特にレーザーアブレーションの初期に大きな影響があり、それが電子温度が下がった後のアブレーションの状況にも質的・量的な違いを生じる。そのため、レーザーによる温度上昇の範囲で、基底状態とは大きく異なる電子配置になるような、ギャップのないもしくは小さな材料に関してレーザーアブレーション MD シミュレーションを行う際には電子エントロピーを考慮する必要があることが強く示唆される。しかし、電子エントロピーが原子間ポテンシャルに影響するほどに電子温度が高温となるのはレーザー入射初期のみであること、さまざまな材料に対して電子温度依存型ポテンシャルを構築するのは容易ではないことなどを考えると、電子温度が急上昇した際の圧力上昇およびその後の圧力伝播をモデル化することで、電子温度非依存のポテンシャルを用いていながら電子エントロピー効果を考慮したレーザーアブレーションシミュレーションを行う方法の開発が期待される。

[1] “Effect of plasma formation on the double pulse laser excitation of cubic silicon carbide”, T. Otobe, T. Hayashi, and M. Nishikino, *Appl. Phys. Lett.* **111**, 171107 (2017)

[2] “Macroscopic electron-hole distribution in silicon and cubic silicon carbide by the intense femtosecond laser pulse”, T. Otobe, *J. Appl. Phys.* **126**, 203101 (2019)

[3] “Wavelength Dependence of the Laser Excitation Process on a Silicon Surface”, T. Otobe, *Phys. Rev. Applied* **13**, 024062 (2020).

[4] “Theory for Electron Excitation in Dielectrics under an Intense Linear and Circularly Polarized Laser Fields”, T. Otobe, Y. Shinohara, S. A. Sato, and K. Yabana, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 024706 (2019).

[5] “Anisotropy and polarization dependence of multiphoton charge carrier generation rate in diamond”, M. Kozak, T. Otobe, M. Zukerstein, F. Trojanak, and P. Maly, *Phys. Rev. B* **99**, 104305 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hirori Hideki, Xia Peiyu, Shinohara Yasushi, Otobe Tomohito, Sanari Yasuyuki, Tahara Hirokazu, Ishii Nobuhisa, Itatani Jiro, Ishikawa Kenichi L., Aharen Tomoko, Ozaki Masashi, Wakamiya Atsushi, Kanemitsu Yoshihiko	4. 巻 7
2. 論文標題 High-order harmonic generation from hybrid organic-inorganic perovskite thin films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 APL Materials	6. 最初と最後の頁 041107 ~ 041107
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5090935	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 M. Kozak, T. Otobe, M. Zukerstein, F. Trojanek, and P. Maly	4. 巻 99
2. 論文標題 Anisotropy and polarization dependence of multiphoton charge carrier generation rate in diamond	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 104305-104305
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.99.104305	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Otobe Tomohito, Shinohara Yasushi, Sato Shunsuke A., Yabana Kazuhiro	4. 巻 88
2. 論文標題 Theory for Electron Excitation in Dielectrics under an Intense Linear and Circularly Polarized Laser Fields	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 024706 ~ 024706
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.88.024706	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 T. Otobe	4. 巻 96
2. 論文標題 Analytical formulation for modulation of time-resolved dynamical Franz-Keldysh effect by electron excitation in dielectrics	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 235115-1 ~ 10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.96.235115	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Otobe T., Hayashi T., Nishikino M.	4. 巻 111
2. 論文標題 Effect of plasma formation on the double pulse laser excitation of cubic silicon carbide	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 171107 ~ 171107
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.4997363	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 乙部智仁	4. 巻 45
2. 論文標題 レーザー場中にある誘電体における時間分解動的Franz-Keldysh効果によるサブサイクル応答	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 レーザー研究	6. 最初と最後の頁 226 ~ 230
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Tomohito Otobe
2. 発表標題 Effect of plasma formation on the double pulse laser excitation of cubic silicon carbide
3. 学会等名 SPIE Photonic West LASE (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 乙部智仁
2. 発表標題 3C-SiCの2パルス励起におけるプラズマ形成の影響
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 乙部智仁
2. 発表標題 レーザー場中にある固体のアト秒光学応答理論
3. 学会等名 一般社団法人 日本物理学会 第73回年次大会（招待講演）
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>超高速光物性研究グループ 業績リスト https://www.qst.go.jp/site/kansai-dapr/2657.html</p>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	小林 亮 (Ryo Kobayashi) (70560126)	名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教 (13903)	