

平成22年5月7日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2009

課題番号：20760034

研究課題名（和文） フェムト秒レーザー誘起ナノショックによる
金属状態シリコン高圧相の創製研究課題名（英文） Creation of metallic state high-pressure phase of Si
using femtosecond laser-driven nano-shock

研究代表者

佐野 智一（SANO TOMOKAZU）

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30314371

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、フェムト秒レーザー誘起ナノショックによって金属状態のシリコン高圧相を誘起・凍結させ、シリコンへのフェムト秒レーザーパルス照射のみによって金属シリコンを創製することである。従来の圧縮法ではシリコン高圧相は圧力下では存在するが圧力解放によって低圧相および準安定相に構造変化し、高圧相は残存しなかった。フェムト秒レーザー駆動衝撃波によって、初めてシリコン高圧相を常圧下に取り出すことが出来た。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of this study is to induce and quench the metallic state high-pressure phase of Si using femtosecond laser-driven nano shock and to create the metallic Si using only the femtosecond laser irradiation to Si. The high-pressure phase of Si exists only under pressure and does not remain after the pressure release due to the phase transitions to the original diamond phase and metastable phase using conventional methods. We succeeded for the first time in quenching the high-pressure phase of Si under atmospheric pressure using the femtosecond laser-driven shock wave.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 応用光学・量子光工学

キーワード：フェムト秒レーザー、衝撃波、レーザー衝撃波、シリコン、圧力誘起構造相転移、高圧相、金属化

1. 研究開始当初の背景

① 金属状態シリコン高压相

シリコンの圧力-温度平衡状態図を図1に示す[Ref. Voronin *et al.*, Phys. Rev. B 68, 020102 (2003).]. 常温常圧下でダイヤモンド構造の半導体シリコンは、固相状態の11-13 GPaでβ-Sn構造、13-16 GPaで斜方晶構造、16-30 GPaで単純六方晶構造をとり、これら高压相は金属状態である。また、圧力下の数Kの低温下でこれらの金属状態シリコン高压相は超伝導体になることが知られている。これらシリコン金属相は静水圧縮下および衝撃圧縮下では存在するが、圧力解放によって金属状態ではないBC8構造あるいはR8構造に変態し、大気圧下に保持された例は無い。

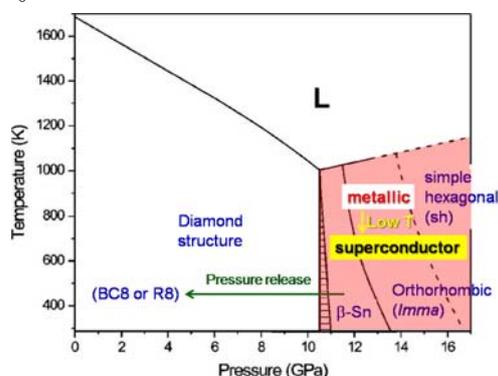


図1. シリコンの圧力-温度平衡状態図.

② フェムト秒レーザー誘起ナノショック

フェムト秒レーザーによって物質がアブレーションされる時、プラズマ膨張の反跳力によって物質表面に衝撃波が駆動され、物質内部を伝搬する。この衝撃圧力はレーザー強度に依存し、例えば波長 800 nm、パルス幅 120 fs、強度 10^{14} W/cm² のフェムト秒レーザーパルスをアルミニウム薄膜に照射した時駆動される衝撃圧力は 100 - 300 GPa であると測定された[Ref. Evans *et al.*, Phys. Rev. Lett. 77, 3359 (1996).]. 爆発法や飛翔板衝突法といった従来法によって駆動される衝撃波と比較したこのフェムト秒レーザー誘起衝撃波の特徴は、衝撃パルス幅がナノ秒程度と短いことである[Ref. Gahagan *et al.*, Phys. Rev. Lett. 85, 3205 (2000).]. 従って、このフェムト秒レーザーによって駆動される衝撃波のことを、“フェムト秒レーザー誘起ナノショック”と言う[Ref. Dlott *et al.*, Phys. Rev. Lett. 83, 5034 (1999).]. 従来法によって数 100 GPa 程度の衝撃圧力を発生させるには、2 段式軽ガス銃や大規模レーザーといった大がかりな施設が必要であった。しかしながらフェムト秒レーザーパルスを用いることによって、少量ではあるが実験室レベルで容易に数 100 GPa を達成できる。ま

た、繰り返し照射が可能であると言った長所もある。

高压相凍結・創製に対するフェムト秒レーザー誘起ナノショックの特長は、衝撃波伝播後周囲の材料がヒートシンクとなって、衝撃圧縮によって温度上昇した領域が急冷されることである。従って、従来法では高温状態が長時間保持され常圧相に戻る高压相が、フェムト秒レーザー誘起ナノショックの場合には急冷効果で凍結され、室温状態に保持されると考えられる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、フェムト秒レーザー誘起ナノショックによって金属状態のシリコン高压相を誘起・凍結させ、シリコンへのフェムト秒レーザーパルス照射のみによって金属シリコンを創製することである。シリコン金属相は静水圧縮下および衝撃圧縮下では存在するが、大気圧下に合成された例は無い。しかしながら、圧力解放時の冷却速度の極めて速いフェムト秒レーザー誘起ナノショックを用いることによって、シリコン金属相を準安定相として大気圧下に保持することが可能であると推察される。波長を変化させることによってシリコン表面だけでなく内部にもシリコン金属相を創製することも試みる。このことが可能であると、シリコンへの3次元金属配線形成がフェムト秒レーザーパルスのみによって実現される。

3. 研究の方法

平成 20 年度は主に実験、21 年度は主に理論計算を行う。実験に関しては、フェムト秒レーザー誘起ナノショックをシリコン表面あるいは内部に駆動し、ショック影響部分の結晶構造を電子線及び X 線を用いて調べる。予備実験は既に行っており、シリコン常圧相であるダイヤモンド構造と異なる結晶構造が創製されていることがわかっている。理論計算に関しては、研究代表者らがこれまで構築してきた理論を発展させシリコンに適用し、金属状態シリコン高压相の誘起・凍結の妥当性を評価する。

基本方針として、一連のレーザー照射実験・試料解析・理論計算は、研究代表者と大学院博士前期課程学生 1 名の合計 2 名が、現有設備を用いて行う。ただし、下記の 2 種類の高精度な解析に関しては他所との共同研究を行う。

- ・超高分解能透過電子顕微鏡観察：大阪大学超高压電子顕微鏡センター
- ・高精度斜入射 X 線回折測定：財団法人 高輝度光科学研究センター

平成 20 年度

■試料：・単結晶シリコンウェハ（ノンドープ、(100), (110), (111)面の3種類）

・多結晶シリコンチップ

■レーザー照射実験

レーザー照射実験は、i) 表面照射、ii) 内部集光の2つに大別される。表面照射実験には波長 800 nm 及び 400 nm、内部集光実験には波長 1.3 μm 以上のフェムト秒レーザーパルスを用いる。

試料としては3種類の面方位の単結晶シリコンと多結晶シリコンを用いる。圧縮のされ方は面方位によって異なるので、その影響を調べるために異なる面方位の単結晶シリコンを用いて比較し、多結晶を用いることによって結晶粒界の影響を調べる。

フェムト秒レーザーパルスのパルス幅及び強度を変化させることによって、フェムト秒レーザー誘起ナノショックのパルス幅及び強度を変化させ、シリコン高压相が凍結される閾条件を見出す。表面照射はアルゴン雰囲気中で行い、酸化が起りにくくする。

オプティカルパラメトリックアンプシステムを用いて、波長 800 nm のレーザー光を波長 1.3 μm 以上に変換する。この波長領域はシリコンに対して透明であり、シリコン内部に集光すると、多光子吸収によってシリコン内部でアブレーションが起きマイクロボイドが形成され、その周囲に高压状態が達成される。この時のシリコン高压相の凍結のされ方を調べる。

■解析

レーザー照射後の結晶構造を、電子線と X 線を用いて調べる。具体的には、透過電子顕微鏡による観察及び電子線回折測定、電子線後方散乱回折パターン測定による結晶方位解析、斜入射 X 線回折測定を行い、金属状態シリコン高压相の存在状態を調べる。予備実験の項で記した通り、大阪大学超高压電子顕微鏡センターでの超高分解能透過電子顕微鏡観察及び SPring-8 での高精度斜入射 X 線回折測定も共同研究として行う。

平成 21 年度

平成 21 年度は実験と並行して理論計算も行う。研究代表者らの導出した衝撃圧縮下での鉄の熱物性値に関する理論[Ref. Sano *et al.*, Phys. Rev. B 69, 144201 (2004).]を基に、衝撃圧縮下でのシリコンの熱物性値を予測する新しい理論を作る。そして、シリコン金属相の熱物性値を予測し、研究代表者らが導出した衝撃波頭内部状態方程式[Refs. Sano *et al.*, J. Appl. Phys. 90, 3754-3761 (2001), J. Appl. Phys. 90, 5576-5584 (2001).]を用いて衝撃波頭内部の温度分布を圧力の関数として見積もる。この計算結果と実験結果を照らし合わせ、金属状態シリコン高压相凍結機構をモデル化し、高压相凍結

の妥当性を議論する。

4. 研究成果

ノンドープ単結晶シリコン（純度 11N）の(100)面に対して垂直にフェムト秒レーザー（波長 800 nm、パルス幅 130 fs、パルスエネルギー7 mJ、強度 2×10^{15} W/cm²）を1点あたり1パルス照射し、照射部分の結晶構造をXRDによって解析した。XRD解析はSPring-8のBL13XUにて行った。その結果、レーザー照射部にはシリコンの高压相である β -Sn, *Imma*, sh構造と、圧力解放過程に現れる準安定相であるBC8構造が存在することがわかった。従来の圧縮法ではシリコン高压相は圧力下では存在するが圧力解放によって低压相および準安定相に構造変化し、高压相は残存しなかった。ノンドープ単結晶シリコン（純度 11N）の(100)面に対して垂直にフェムト秒レーザー（波長 800 nm、パルス幅 130 fs、パルスエネルギー7 mJ、強度 2×10^{15} W/cm²）を1点あたり1パルス照射した。XRD分析はSPring-8のBL13XUにて行った。試料の回転テーブルを新たに作製し、試料を回転させながら計測を行うことによって、面内の積分情報を得た。その結果、これまでの試料を回転させずに分析した結果と同様に、従来圧縮法では圧力解放後に残存しないシリコン高压相である β -Sn, orthorhombic, sh構造が存在することがわかった。レーザー照射部の断面を集束イオンビームで切り出し薄片化し、透過電子顕微鏡で観察した。明視野像から、レーザー照射部直下に高密度の格子欠陥が存在することがわかった。暗視野像から、 β -Sn構造が存在することがわかった。これらの結果から、従来の圧縮法ではシリコン高压相は圧力下では存在するが圧力解放によって低压相および準安定相に構造変化し、高压相は残存しなかった。フェムト秒レーザー駆動衝撃波によって、初めてシリコン高压相を常圧下に取り出すことが出来た。

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3件）

- 1) T. Sano, K. Takahashi, O. Sakata, M. Okoshi, N. Inoue, K. F. Kobayashi, and A. Hirose, "Femtosecond laser-driven shock synthesis of hexagonal diamond from highly oriented pyrolytic graphite," Journal of Physics: Conference Series 165, 012019 (2009). [査読有]
- 2) M. Tsujino, T. Sano, N. Ozaki, O.

Sakata, M. Okoshi, N. Inoue, R. Kodama, and A. Hirose, "Quenching of high-pressure phases of silicon using femtosecond laser-driven shock wave," *The Review of Laser Engineering*, Supplemental Volume, 1218-1221 (2008). [査読有]

- 3) 辻野雅之, 佐野智一, 尾崎典雅, 坂田修身, 大越昌幸, 井上成美, 兒玉了祐, 廣瀬明夫, "フェムト秒レーザー駆動衝撃波によるシリコン高压相の凍結," 第14回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム (Mate2008) 予稿集, 311-314 (2008). [査読有]

[学会発表] (計 16 件)

- 1) T. Sano, "Femtosecond laser-driven shock quenching of high-pressure phases of materials," Pacific International Conference on Applications of Lasers & Optics (PICALO), Wuhan, China, March 23-25, 2010.
- 2) 辻野雅之, 佐野智一, 尾崎典雅, 坂田修身, 荒河一渡, 大越昌幸, 井上成美, 森博太郎, 兒玉了祐, 廣瀬明夫, "フェムト秒レーザー駆動衝撃波によって創製された非平衡シリコン高压相の存在状態分析," 2010年春季第57回応用物理学関係連合講演会, 東海大学湘南キャンパス, 平成22年3月18日.
- 3) M. Tsujino, T. Sano, N. Ozaki, O. Sakata, M. Okoshi, N. Inoue, R. Kodama, and A. Hirose, "Deformations of crystalline structures in silicon wafer induced by femtosecond laser," *Materials Science & Technology 2009 Conference and Exhibition (MS&T'09)*, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, Oct. 25-29, 2009.
- 4) T. Sano, N. Ozaki, T. de Rosséguier, O. Sakata, M. Okoshi, N. Inoue, R. Kodama, and A. Hirose, "Synthesis of high-pressure phases of condensed matter using femtosecond laser-driven shock wave," *Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50*, Tokyo, July 26 - 31, 2009.
- 5) M. Tsujino, T. Sano, N. Ozaki, O. Sakata, M. Okoshi, N. Inoue, R. Kodama, and A. Hirose, "Femtosecond laser-driven shock synthesis of high-pressure phases of silicon," *Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50*, Tokyo, July 26 - 31, 2009.
- 6) T. Sano, A. Hirose, N. Ozaki, T. Kimura, K. Miyaniishi, T. Endo, T. Jitsui, R.

Kodama, Y. Sakawa, T. Mashimo, and T. Sekine, "Hugoniot measurement of silicon up to 1.1 TPa," 16th APS Topical Conference on Shock Compression of Condensed Matter (SCCM 2009), Nashville, Tennessee, USA, June 28 - July 3, 2009.

- 7) M. Tsujino, T. Sano, A. Hirose, N. Ozaki, R. Kodama, O. Sakata, M. Okoshi, and N. Inoue, "Femtosecond laser-driven shock synthesis of high-pressure phases of silicon," 16th APS Topical Conference on Shock Compression of Condensed Matter (SCCM 2009), Nashville, Tennessee, USA, June 28 - July 3, 2009.
- 8) T. Sano and A. Hirose, "Synthesis of high-pressure phases of condensed matter using femtosecond laser-driven shock wave," *The 5th International Congress on Laser Advanced Materials Processing (LAMP) 2009*, Kobe Convention Center, Japan, June 29 - July 2, 2009.
- 9) T. Sano, M. Tsujino, N. Ozaki, O. Sakata, M. Okoshi, N. Inoue, R. Kodama, and A. Hirose, "Femtosecond laser-driven shock synthesis of silicon high-pressure phases," *The 5th International Congress on Laser Advanced Materials Processing (LAMP) 2009*, Kobe Convention Center, Japan, June 29 - July 2, 2009.
- 10) 佐野智一, 廣瀬明夫, "Synthesis of High-Pressure Phases of Condensed Matter using Femtosecond Laser-driven Shock Wave," 2009年春季第56回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学, 平成21年3月30日-4月2日.
- 11) T. Sano, "Synthesis of High-Pressure Phases of Condensed Matter using Femtosecond Laser-driven Shock Wave," *International Workshop on Warm Dense Matter 2009*, Hakone, Japan, March 15-19, 2009.
- 12) T. Sano and A. Hirose, "Quenching/Synthesis of Nonequilibrium/ Metastable High-Pressure Phases of Condensed Matter using Femtosecond Laser-driven Shock Compression," *Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing XIV, Lasers and Applications in Science and Engineering, Photonics West 2009*, San Jose, CA, USA, Jan. 24-29, 2009.
- 13) M. Tsujino, T. Sano, N. Ozaki, R. Kodama, A. Hirose, O. Sakata, S.

Kimura, S. Takeda, M. Okoshi, and N. Inoue, "Deformation of Femtosecond Laser Shock-Loaded Silicon," 8th International Welding Symposium (8WS), Kyoto, Japan, Nov. 16-18, 2008.

- 14) M. Tsujino, T. Sano, N. Ozaki, O. Sakata, M. Okoshi, N. Inoue, R. Kodama, and A. Hirose, "Femtosecond laser-driven shock deformation of single crystal silicon," Materials Science & Technology 2008 Conference and Exhibition, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, Oct. 5-9, 2008.
- 15) M. Tsujino, T. Sano, N. Ozaki, O. Sakata, M. Okoshi, N. Inoue, R. Kodama, and A. Hirose, "Femtosecond laser-driven shock synthesis of high-pressure phases of silicon," 6th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications (ICPEPA 2008), Sapporo, Hokkaido, Japan, Sep. 9-12, 2008.
- 16) 辻野雅之, 佐野智一, 尾崎典雅, 坂田修身, 木村滋, 大越昌幸, 井上成美, 兒玉了祐, 廣瀬明夫, "フェムト秒レーザー衝撃波を負荷したシリコンの高ひずみ欠陥," 2008年秋季第69回応用物理学会学術講演会, 中部大学(愛知).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐野 智一 (SANO TOMOKAZU)
大阪大学・工学研究科・准教授
研究者番号：30314371

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：