

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630129

研究課題名(和文)シリコンナノ周期構造による熱電変換材料開発

研究課題名(英文) Study on thermoelectric conversion material fabricated by the periodic nanostructure of strained silicon

研究代表者

下間 靖彦 (Shimotsuma, Yasuhiko)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40378807

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：シリコンからなる熱電変換材料を開発するため、単結晶シリコンの内部にフェムト秒レーザーを集光照射することで幅約100 nmの歪シリコンからなる領域が約240 nm間隔で自己組織化したナノ周期構造を光誘起させることにフェムト秒ダブルパルスを用いることで成功した。これは、第一到達パルスにより励起された電子と第二到達パルスとの相互作用によって構造変化が促進されたためと考えられる。一般に熱電変換の性能は、電気導率、高温側と低温側の平均温度、ゼーベック係数の二乗に比例し、熱伝導率に反比例する。結晶構造が歪むことで導電率が高く、熱伝導率は低下した領域がナノスケールの周期で光誘起されることを見出した。

研究成果の概要(英文)：In order to fabricate a thermoelectric conversion material composed of crystalline silicon, the strained silicon structure with the width of 100 nm were successfully photoinduced by the irradiation of IR femtosecond laser double pulses. The self-assembled nanostructures of strained silicon inside Si crystal could be formed via interactions between the electron plasma excited by the first arrival pulse with the electric field of the secondary arrival pulse. Such periodic nanostructures composed of the strained silicon indicate higher electrical and lower thermal conductivities.

研究分野：無機材料化学

キーワード：半導体超微細化 半導体物性 光物性 高性能レーザー 廃熱利用

1. 研究開始当初の背景

これまでの超短パルス光発生に関する研究は、空間分解能向上の観点から、主に短パルス化、短波長化、高強度化等に主眼が置かれ、また超短パルス光と物質との相互作用に関しては、光の強度・エネルギーのみを反応のトリガーとして利用した研究が殆どであった。これまでの研究では、コヒーレント X 線発生をはじめとして、非線形トムソン散乱等の画期的な成果が得られているものの、超短パルスレーザー光を用いた単結晶シリコン内部の局所構造を直接改質する等の研究はなおざりにされてきた。最近、半導体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光（波長は $1 \mu\text{m}$ 程度）を使用しているため、熱由来の内部クラック形成しか誘起できていない。

2. 研究の目的

超短パルスレーザー光を単結晶シリコン内部に集光照射するとナノスケールで結晶性が低下した領域が照射レーザーの偏光方向に依存して自己組織化する。このナノ周期構造は導電率がナノ周期で変調した構造であり、フォノンのみを選択的に散乱させて格子熱伝導率成分を小さくすることが期待される。本ナノ周期構造の形成メカニズムを解明すると同時に、オールシリコンからな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。

3. 研究の方法

シリコンからなる熱電変換材料を開発するため、以下の2つのアプローチで研究を実施した。(1)半導体内部の構造改質技術の開発：フェムト秒ダブルパルスの遅延時間や偏光方向がナノ周期構造形成に及ぼす影響を体系的に観測し、単結晶シリコン等の半導体内部におけるナノ周期構造形成メカニズムを解明する。(2)シリコンからなる熱電変換材料への応用：研究項目(1)で開発した半導体内部の構造改質技術により、単結晶シリコンをはじめとして、不純物ドーピングにより導電率を変えたシリコン基板内部に構造欠陥からなるナノ周期構造を形成し、電気伝導、熱伝導、熱電特性を評価する。

4. 研究成果

(1)半導体内部の構造改質技術の開発：石英ガラス等の内部にフェムト秒レーザーを集光照射すると、その偏光方向に応じたナノ周期構造が自己組織化される。一方、単結晶シリコンの場合、偏光方向に平行な方向にナノ周期構造が自己組織化することを明らかにした。また、利用したレーザー装置の最大レーザーエネルギー ($200 \mu\text{J}$) では、内部を直接改質するには至らず、 $600 \mu\text{J}$ 以上の照射パルスエネルギーが必要であることがわかった。単結晶シリコンの内部に形成されるナノ周期構造とレーザー照射条件の関係を明らかにすることを目的に、フェムト秒ダブルパルスの遅延時間や偏光方向がナノ周期構造形成に及ぼ

す影響を体系的に調べた。ダブルパルスの遅延時間を変化させた結果、約 40 ps を超えると構造変化領域のサイズが小さくなった (Fig. 1)。これは、第一到達パルスにより励起されたキャリアの電子温度がフォノン緩和により低下し、第二到達パルスとの相互作用が十分に起きなくなったためと考えられる。

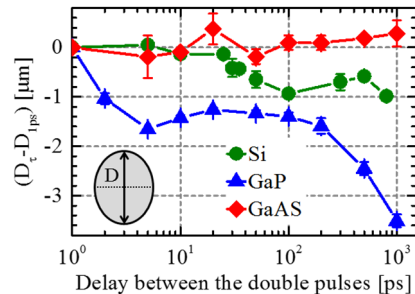


Fig. 1 光誘起構造のダブルパルスの遅延時間に対するサイズ変化。Si、GaP、GaAsについて比較。1 ps のサイズで規格化した。

また、遅延時間を 800 ps としてもサイズに大きな変化は認められず、この結果はキャリア寿命が長いことに起因すると考えられる。さらに、ナノ周期構造の形成方向は、第二到達パルスの偏光方向に依存せず、常に第一到達パルスの偏光方向と平行に形成され、石英ガラスとは異なる形成メカニズムが関与していると考えた。さらに、シリコンと同様、間接遷移型半導体である GaP についても同様の実験を行い、ナノ周期構造が自己組織化することを確認した。一方、不純物 (B または P) のドーピング量が異なるシリコン基板についても同様の実験を実施したが、不純物量が少なすぎるためか、無ドーピングの単結晶シリコンと同様のナノ周期構造が形成され、不純物元素がナノ周期での配列は確認できなかった。

(2)シリコンからなる熱電変換材料への応用：一般に熱電変換の性能は、電気導率、高温側と低温側の平均温度、ゼーベック係数の二乗に比例し、熱伝導率に反比例する。このため、熱電変換材料の効率を上げるには、電気導率とゼーベック係数を上げ、熱伝導率を下げればよいが、これらの係数は互いに独立ではなく、それらはトレードオフの関係にある。さらに、材料の熱伝導率は、電子による熱伝導と、格子振動 (フォノン) による熱伝導の和で表され、電子の動きは阻害させず (電気伝導にあまり影響を与えず)、フォノンだけを散乱させるような構造を作ることができれば、熱電変換効率を向上できることが示唆される。本研究では、単結晶シリコンの内部に結晶構造が歪んだいわゆる「歪シリコン」からなる数十 nm の局所領域を数百 nm の周期間隔で形成することに成功した。形成したナノ周期構造を FE-SEM および AFM にて評価した結果、幅約 100 nm の歪シリコンの領域が周期間隔約 240 nm で配列しており、さらに結晶構造の歪によって、導電率が高く、熱伝導率は低下していることを明らかにした (Fig. 2)。

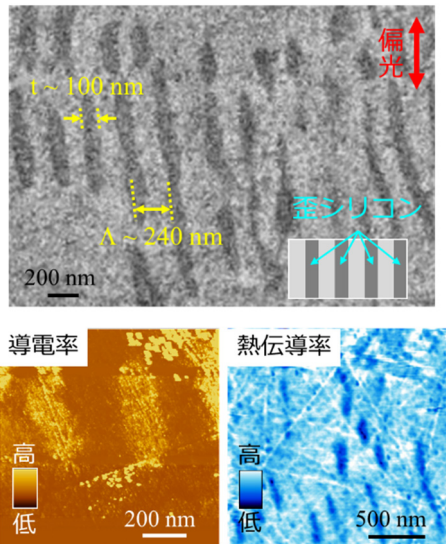


Fig. 2 Si 内部の光誘起ナノ周期構造。

ナノ周期構造を 30×50 mm に切り出したシリコンウェハ内部全面に形成し、光交流法により熱拡散率を評価した。ナノ周期構造を形成した試料は、熱拡散率がわずかに低下したが、その相違は小さく、奥行方向の形成領域がウェハ断面に対して小さいためと考えられた。今後、ナノ周期構造の形成領域を立体的に配置し、再度測定を試みる予定である。シリコン以外の間接遷移型半導体に着目し、GaP についても同様の実験を行った (Fig. 3)。

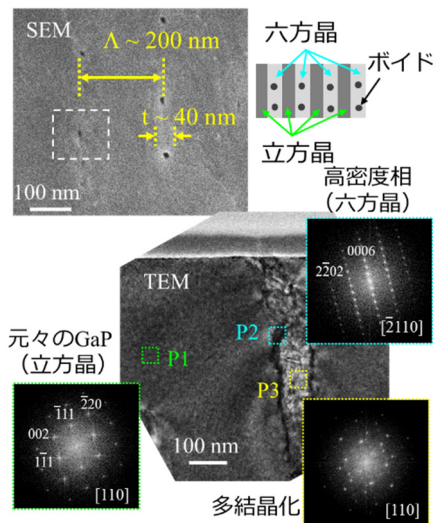


Fig. 3 GaP 内部の光誘起ナノ周期構造。

シリコン同様、ナノ周期構造が照射レーザーの偏光方向に依存して自己組織化することを確認した。さらに、導電率についても、ナノ周期構造を形成した GaP は約 20 % 向上することを THz 分光測定により確認した。さらに、GaP の場合、結晶構造が立方晶から高密度相である六方晶にナノ周期で相転移していることを高分解能 TEM 観察により明らかにした。一方、ナノ周期構造を形成した GaP 基板について、光交流法により、室温における面内方向の熱拡散率を評価したが、ナノ周期構造に由来した異方性を確認するには至らなかった。これ

は、測定領域の深さ方向のサイズが、ナノ周期構造形成領域に比べてかなり大きいためと考えた。今後、ナノ周期構造を層状に形成し、再測定する予定である。

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 21 件)

① Y. Shimotsuma, T. Asai, M. Sakakura, K. Miura, Femtosecond-laser nanostructuring in glass, *J. Laser Micro/Nanoen.*, 査読有, Vol. 9, 2014, 31-36

<http://dx.doi.org/2010.2961/jlmm.2014.01.0007>

② M. Sakakura, Y. Ishiguro, N. Fukuda, Y. Shimotsuma, K. Miura, Modulation of crack generation inside a LiF single crystal by interference of laser induced stress waves, *J. Laser Micro/Nanoen.*, 査読有, Vol. 9, 2014, 15-18

<http://dx.doi.org/2010.2961/jlmm.2014.01.0004>

③ M. Shiozawa, T. Watanabe, R. Imai, M. Umeda, T. Mine, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, K. Miura, K. Watanabe, Simultaneous multi-bit recording and driveless reading for permanent storage in fused silica, *J. Laser Micro/Nanoen.*, 査読有, Vol. 9, 2014, 1-4

<http://dx.doi.org/2010.2961/jlmm.2014.01.0001>

④ D. Tan, S. Zhou, Y. Shimotsuma, K. Miura, J. Qiu, Effect of UV irradiation on photoluminescence of carbon dots, *Opt. Mater. Express*, 査読有, Vol. 4, 2014, 213-219

<http://dx.doi.org/10.1364/OME.4.000213>

⑤ M. Sakakura, K. Yoshimura, T. Kurita, M. Shimizu, Y. Shimotsuma, N. Fukuda, K. Hirao, K. Miura, Condensation of Si-rich region inside soda-lime glass by parallel femtosecond laser irradiation, *Opt. Express*, 査読有, Vol. 22, 2014, 16493-16503

<http://dx.doi.org/10.1364/OE.22.016493>

⑥ D. Tan, Y. Yamada, S. Zhou, Y. Shimotsuma, K. Miura, J. Qiu, Carbon nanodots with strong nonlinear optical response, *Carbon*, 査読有, Vol. 69, 2014, 638-640

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.056>

⑦ M. Sakakura, Y. Ishiguro, Y. Shimotsuma, N. Fukuda, K. Miura, Modulation of transient stress distributions for controlling femtosecond laser-induced cracks inside a single crystal, 査読有, *Appl. Phys. A*, Vol. 114, 2014, 261-265

<http://dx.doi.org/10.1007/s00339-013-8142-0>

⑧N. Morita, Y. Shimotsuma, M. Nishi, M. Sakakura, K. Miura, K. Hirao, Direct micro-carbonization inside polymer using focused femtosecond laser pulses, Appl. Phys. Lett., 査読有, Vol.105, 2014, 201104

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4902235>

⑨下間靖彦, レーザーを用いたガラス内部へのナノ改質, 0 plus E, 査読無, Vol.37, 2015, 103-109

⑩S. Itoh, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, K. Miura, Generation of glass nanofibers from back surface of substrate using pulsed UV 355 nm laser, Appl. Phys. B, 査読有, Vol.119, 2015, 519-524

<http://dx.doi.org/10.1007/s00340-015-6017-0>

⑪T. Asai, Y. Shimotsuma, T. Kurita, A. Murata, S. Kubota, M. Sakakura, K. Miura, F. Brisset, B. Poumellec, M. Lancry, Systematic Control of Structural Changes in GeO₂ Glass Induced by Femtosecond Laser Direct Writing, J. Am. Ceram. Soc., 査読有, Vol.98, 2015, 1471-1477

<http://dx.doi.org/10.1111/jace.13482>

⑫M. Sakakura, Y. Shimotsuma, N. Fukuda, K. Miura, Transient strain distributions during femtosecond laser-induced deformation inside LiF and MgO single crystals, 査読有, J. Appl. Phys., Vol.118, 2015, 023106

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4926614>

⑬M. Mori, Y. Shimotsuma, T. Sei, M. Sakakura, K. Miura, H. Uono, Tailoring thermoelectric properties of nanostructured crystal silicon fabricated by infrared femtosecond laser direct writing, Phys. Status Solidi A, 査読有, Vol. 212, 2015 715-721

<http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201431777>

⑭A. Stone, H. Jain, V. Dierolf, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao, J. Lapointe, R. Kashyap, Direct laser-writing of ferroelectric single-crystal waveguide architectures in glass for 3D integrated optics, Sci. Rep. 査読有, Vol. 5, 2015, 10391

<http://dx.doi.org/10.1038/srep10391>

⑮渡部隆夫, 今井亮, 塩澤学, 森重喜, 下間靖彦, 坂倉政明, 三浦清貴, 渡辺康一, 光技術から超長期保存メモリへのアプローチ, 電子情報通信学会誌, 査読有, Vol.98, 2015, 1063-1068

⑯M. Sakakura, T. Okada, Y. Shimotsuma, N. Fukuda, K. Miura, Fast and slow dynamics in femtosecond laser-induced crack propagation inside a LiF single crystal, J. Laser Micro/Nanoeng., 査読有,

Vol.10, 2015, 320-324

<http://dx.doi.org/10.2961/jlmm.2015.03.0015>

⑰Y. Shimotsuma, T. Sei, M. Sakakura, K. Miura, H. Uono, Nanostructuring in indirect band-gap semiconductor using IR femtosecond double pulses, J. Laser Micro/Nanoeng., 査読有, Vol.11, 2016, 35-40

<http://dx.doi.org/10.2961/jlmm.2016.01.0007>

⑱T. Sei, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, K. Miura, Self-assembled nanostructures inside indirect bandgap semiconductor by using IR femtosecond double-pulses, J. Laser Micro/Nanoeng., 査読有, Vol.11, 2016, 76-80

<http://dx.doi.org/10.2961/jlmm.2016.01.0014>

⑲S. Mori, T. Kurita, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, K. Miura, Nanogratings embedded in Al₂O₃-Dy₂O₃ glass by femtosecond laser irradiation, J. Laser Micro/Nanoeng., 査読有, Vol.11, 2016, 87-90

<http://dx.doi.org/10.2961/jlmm.2016.01.0016>

⑳A. Murata, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, K. Miura, Control of periodic nanostructure embedded in SiO₂ glass under femtosecond double-pulse irradiation, J. Laser Micro/Nanoeng., 査読有, Vol.11, 2016, 95-99

<http://dx.doi.org/10.2961/jlmm.2016.01.0018>

㉑Y. Shimotsuma, T. Sei, M. Mori, M. Sakakura, K. Miura, Self-organization of polarization-dependent periodic nanostructures embedded in III-V semiconductor materials, Appl. Phys. A, 査読有, Vol. 122, 2016, 159

<http://dx.doi.org/10.1007/s00339-016-9686-6>

[学会発表] (計33件)

①Y. Shimotsuma, T. Asai, M. Mori, S. Kubota, T. Sei, K. Fujiwara, M. Sakakura, K. Miura, P. G. Kazansky, Innovative applications of femtosecond laser induced nanostructure, OSA The Conference on Lasers and Electro-Optics 2014

発表年月日: 2014年6月9日

②伊東翔, 坂倉政明, 下間靖彦, 三浦清貴, ガラス裏面におけるパルスUVレーザー誘起ナノファイバー生成現象の観察, レーザー学会学術講演会大35回年次大会

発表年月日: 2015年1月12日

③村田敦史, 下間靖彦, 坂倉政明, 三浦清貴, フェムト秒ダブルパルスを利用した光誘起ナノ周期構造の制御, レーザー学会学術講演会大35回年次大会

発表年月日：2015年1月12日

④久保田翔，下間靖彦，坂倉政明，三浦清貴，石英ガラス内部への光誘起ナノ周期構造形成とメカニズム解明，レーザー学会学術講演会大35回年次大会

発表年月日：2015年1月12日

⑤清智明，下間靖彦，坂倉政明，三浦清貴，半導体材料内部のナノ構造化とそのメカニズム解明，レーザー学会学術講演会大35回年次大会

発表年月日：2015年1月12日

⑥吉村光平，坂倉政明，栗田寅太郎，福田直晃，下間靖彦，三浦清貴，多点同時フェムト秒レーザー照射によるガラス融液の流動と構成元素の空間分布制御，The 25th Meeting on Glasses for Photonics

発表年月日：2015年1月30日

⑦森吏敏，栗田寅太郎，下間靖彦，坂倉政明，三浦清貴，フェムト秒レーザー照射による Al_2O_3 - Dy_2O_3 ガラス内部の構造制御，The 25th Meeting on Glasses for Photonics

発表年月日：2015年1月30日

⑧郡司俊佑，下間靖彦，三浦清貴，TEMPO酸化セルロースナノファイバーをテンプレートとして用いた SiO_2 ナノファイバーの合成，日本セラミックス協会2015年年会

発表年月日：2015年3月19日

⑨Y. Shimotsu, T. Sei, M. Sakakura, K. Miura, H. Uono, Tailoring of nanostructure in indirect band-gap semiconductor using IR femtosecond double pulses, 7th International Congress on Laser Advanced Materials Processing

発表年月日：2015年5月26日

⑩M. Sakakura, T. Okada, Y. Shimotsu, N. Fukuda, K. Miura, Fast and slow dynamics in femtosecond laser-induced crack propagation inside a LiF single crystal, 7th International Congress on Laser Advanced Materials Processing

発表年月日：2015年5月26日

⑪T. Sei, Y. Shimotsu, M. Sakakura, K. Miura, Self-assembled nanostructures inside indirect bandgap GaP semiconductor, 7th International Congress on Laser Advanced Materials Processing

発表年月日：2015年5月27日

⑫A. Murata, Y. Shimotsu, M. Sakakura, K. Miura, Control of periodic nanostructure embedded in SiO_2 glass under femtosecond double-pulse irradiation, 7th International Congress on Laser Advanced Materials Processing

発表年月日：2015年5月27日

⑬S. Mori, T. Kurita, Y. Shimotsu, M. Sakakura, K. Miura, Nanogratings embedded in Al_2O_3 - Dy_2O_3 glass by femtosecond laser irradiation, 7th International Congress on Laser Advanced Materials Processing

発表年月日：2015年5月27日

⑭Y. Fujimatsu, Y. Shimotsu, M. Sakakura, K. Miura, Optical properties of nanodiamonds prepared by femtosecond laser ablation in liquid, 7th International Congress on Laser Advanced Materials Processing

発表年月日：2015年5月28日

⑮S. Gunji, Y. Shimotsu, K. Miura, Synthesis of TiO_2 nanofibers by using TEMPO oxidized cellulose nanofibers as templates, XVIII International Sol-Gel Conference

発表年月日：2015年9月10日

⑯M. Sakakura, T. Okada, N. Fukuda, Y. Shimotsu, K. Miura, Strain and stress dynamics of femtosecond laser bulk processing of transparent fcc crystals, 34th International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics

発表年月日：2015年10月22日

⑰下間靖彦，坂倉政明，三浦清貴，塩澤学，今井亮，渡部隆夫，渡辺康一，石英ガラスへのデジタルデータの記録・再生に関するレーザー加工技術，第83回レーザー加工学会講演会

発表年月日：2015年6月12日

⑱我妻直樹，藤松勇誠，下間靖彦，坂倉政明，三浦清貴，液相レーザーアブレーションによる発光ナノダイヤモンドの合成，第76回応用物理学会秋季学術講演会

発表年月日：2015年9月13日

⑲岡田拓郎，坂倉政明，下間靖彦，福田直晃，三浦清貴，単結晶内部の亀裂や転位バンドに影響を受けるフェムト秒レーザー誘起構造変化の時間分解観測，第76回応用物理学会秋季学術講演会

発表年月日：2015年9月13日

⑳下間靖彦，清智明，坂倉政明，三浦清貴，半導体内部への誘起ナノ周期構造形成，第76回応用物理学会秋季学術講演会

発表年月日：2015年9月14日

㉑坂倉政明，岡田拓郎，福田直晃，下間靖彦，三浦清貴，多点同時レーザー照射による単結晶内部の亀裂進展過程の観測と亀裂阻害応力の消失，第17回破壊力学シンポジウム

発表年月日：2015年10月14日

㉒S. Itoh, M. Sakakura, Y. Shimotsu, K. Miura, Fabrication of glass nanofibers from back surface of substrates by pulsed laser irradiation, 4th International Nanofiber Symposium

発表年月日：2015年10月16日

㉓S. Gunji, Y. Shimotsu, K. Miura, Synthesis of TiO_2/SiO_2 nanofibers using templates of TEMPO oxidized cellulose nanofibers, 4th International Nanofiber Symposium

発表年月日：2015年10月16日

㉔Y. Shimotsu, T. Sei, M. Sakakura, K. Miura, Direct writing of nanostructures

embedded in various materials using femtosecond laser, CLEO/Europe-EQEC

発表年月日：2015年6月22日

②⑤Y. Shimotsuma, T. Kurita, S. Kubota, A. Murata, T. Sei, M. Sakakura, K. Miura, Self-organization of nanostructures embedded in various materials, 13th International Conference on Laser Ablation

発表年月日：2015年8月31日

②⑥森吏敏, 栗太寅太郎, 下間靖彦, 坂倉政明, 三浦清貴, 無容器浮遊溶融法により作製した Al_2O_3 - Dy_2O_3 ガラスとフェムト秒レーザーパルスとの相互作用の解明, レーザー学会学術講演会大 36 回年次大会

発表年月日：2016年1月9日

②⑦下間靖彦, フェムト秒レーザーによる透明材料加工, レーザー学会学術講演会大 36 回年次大会

発表年月日：2016年1月10日

②⑧清智明, 下間靖彦, 坂倉政明, 三浦清貴, 間接遷移型半導体材料内部への光誘起ナノ周期構造形成とそのメカニズム解明, レーザー学会学術講演会大 36 回年次大会

発表年月日：2016年1月10日

②⑨藤松勇誠, 我妻直樹, 下間靖彦, 坂倉政明, 三浦清貴, 液相レーザー誘起プラズマを用いた有機溶媒分子の改質, レーザー学会学術講演会大 36 回年次大会

発表年月日：2016年1月10日

③⑩伊東翔, 坂倉政明, 下間靖彦, 三浦清貴, パルスUVレーザー誘起ナノファイバー生成現象におけるガラス融液飛散の観察, レーザー学会学術講演会大 36 回年次大会

発表年月日：2016年1月10日

③⑪村田敦史, 下間靖彦, 坂倉政明, 三浦清貴, フェムト秒ダブルパルスを利用した光誘起ナノ周期構造の制御とその応用, レーザー学会学術講演会大 36 回年次大会

発表年月日：2016年1月9日

③⑫下間靖彦, 森吏敏, 栗田寅太郎, 坂倉政明, 三浦清貴, Al_{203} - Dy_{203} ガラス内部の光誘起周期的ナノ結晶配列構造形成, 日本セラミックス協会 2016 年年会

発表年月日：2016年3月15日

③⑬坂倉政明, 岡田拓郎, 下間靖彦, 福田直晃, 三浦清貴, 転位により阻害される LiF 単結晶内部のレーザー誘起構造変化の時間分解観測, 日本化学会第 96 春季年会

発表年月日：2016年3月20日

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://func.mc.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

下間 靖彦 (SHIMOTSUMA, Yasuhiko)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号： 40378807

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者