

2010A 萌芽的研究支援課題 研究報告書

氏名：辻野雅之（ツジノマサシ）

所属：大阪大学大学院 工学研究科 マテリアル生産科学専攻

学年：D2（博士後期課程2年）

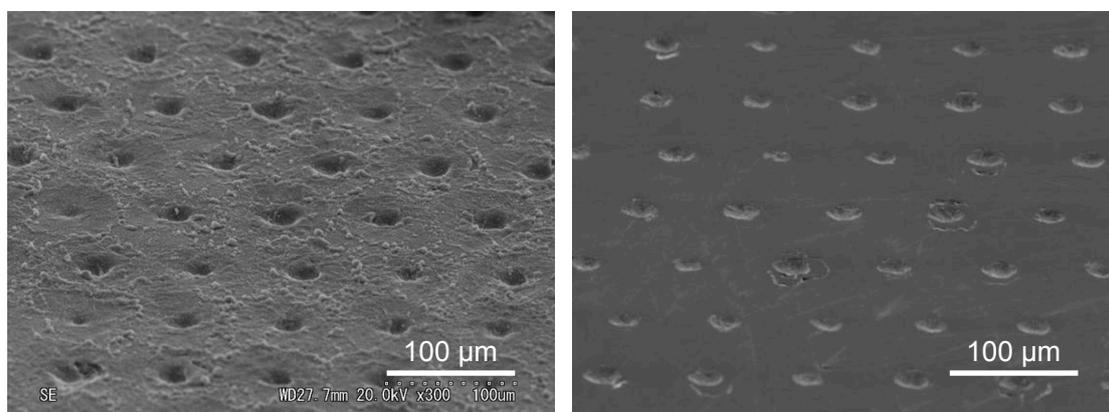
課題番号：2010A1609

利用ビームライン：BL13XU

課題名：フェムト秒レーザー駆動衝撃波によるシリコンの非平衡高压構造凍結における衝撃波三次元拡散効果の検証

1. 緒言

シリコンの圧力誘起相転移については、約半世紀にわたって静的および動的な圧縮法により様々な研究が行われている。それらの成果として、多数存在するシリコンの高压相は常圧下での存在が不可能な非平衡構造と考えられてきたものの、いずれの高压相も高压下では金属として振る舞うことが明らかとなっており¹⁾、シリコンの新機能として着目されてきた。そのシリコン高压相はフェムト秒レーザーが駆動する衝撃波によって、我々のグループによって初めて常圧下への凍結が達成された。その成果に続き、シリコン以外にも種々の物質の高压相で新たな機能性を有したものを新材料として開発していくために、非平衡高压構造の凍結機構を解明することが求められている。そこでシリコン高压相をモデル材料として解析を行っていき、非平衡高压構造の凍結に寄与する原因を明らかにすることを目指す。特に本研究では、フェムト秒レーザー駆動衝撃波によってシリコンに発生する残留歪みの存在と結晶構造変化を X 線回折法によって明らかし、得られた結果を基にして凍結機構に関する考察を行う。



(a) Before polishing.

(b) After polishing.

Fig. 1 SEM images of femtosecond laser irradiated sample.

2. 実験方法

表面方位 (100) の単結晶シリコンに波長 800 nm、パルス幅 130 fs、パルスエネルギー 6.1 mJ のフェムト秒レーザーを、それぞれのパルスが重なり合わないよう 5 mm×10 mm の領域一面にわたって照射した。各レーザーパルスのレーザー強度は 1×10^{16} W/cm² に達する程度である。その試料の表面に存在するデブリなどの衝撃圧縮以外の影響を受けた領域を機械研磨によって可能な限り除去し、琢磨により鏡面状態に仕上げた試料に対して測定を行った。測定に用いた試料の研磨前と研磨後の SEM 写真を Fig. 1 に示す。放射光 X 線の波長は 1.127 Å である。X 線回折は衝撃波の、深さ方向の影響について調べるために入射角固定の斜入射 X 線回折法を用い、入射角は 0.2、0.5、1.0、3.0、5.0 deg とした。それぞれの X 線の侵入深さは 0.36、1.46、3.05、9.25、15.42 μm である。

3. 実験結果および考察

斜入射 X 線回折によりシリコンの常圧下で安定な構造であるダイヤモンド構造の情報を取得するために上述した各入射角で測定を行った結果の一覧を、回折角を δ (deg) として Fig. 2 に示す。得られたダイヤモンド構造の全て回折波を、バックグラウンドを除去した後ガウス分布を用いてフィッティングを行い回折角を正確に見積もり、それより算出された残留歪みを Table 1 に纏める。この表を見ると、(111) 面からの回折波は比較的低角で検出されるために、歪みによる角度変化が小さいために顕著な傾向は得られなかったものの、その他二つの結晶面では明らかに入射角 0.5 deg と 1.0 deg (X 線侵入深さ : 1.46~3.05 μm) で残留歪みが大きくなっていった。入射角 0.2 deg に対する侵入深さ近傍ではレーザー加熱による熔融再凝固相を主に測定していると考えられる。そしてそれよりも深い領域では深さに伴って残留歪みが小さくなっていることから、衝撃波が三次元的に拡散しながら伝播していることを示す結果が得られた。

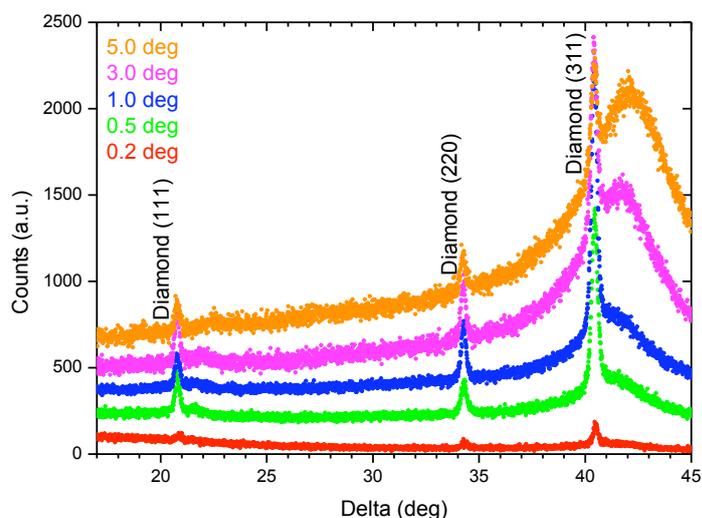


Fig. 2 XRD patterns. X-ray irradiation time: 0.5 s/step.

Table 1 List of diffraction angles and residual strains of diamond structures concerned with each measurement.

Incident Angle		0.2	0.5	1.0	3.0	5.0
[Penetration Depth (mm)]		[0.36]	[1.46]	[3.05]	[9.25]	[15.42]
Diffraction Angle (deg)	(111)	20.79	20.79	20.80	20.79	20.79
	(220)	34.26	34.29	34.29	34.26	34.26
	(311)	40.42	40.46	40.44	40.43	40.42
Residual Strain (%)	(111)	0.3938	0.3912	0.4425	0.3878	0.3938
	(220)	0.3505	0.4320	0.4075	0.3502	0.3505
	(311)	0.3693	0.4667	0.4126	0.3834	0.3693

次に高圧相を探すために、角度領域を高圧相の回折波が多量に存在する領域に限定して X 線の照射時間を長くしてより詳細な測定を行った。この際の入射角は 5.0 deg とした。その測定結果を Fig. 3 に示す。これを見て分かるように二つの回折波が検出され、それらの回折波を、静水圧縮により圧力を負荷したシリコンで取得されたシリコン高圧相²⁾と比較を行ったところ、それぞれが斜方晶（空間群 *Imma*）または単純六方晶（SH）型の高圧相と一致していることが明らかとなった。なおこれらの回折波はシリコン高圧相以外に存在が考えられるシリコン酸化物などの構造とは一致しないことも確認できた。以上の結果よりシリコン高圧相がフェムト秒レーザー駆動衝撃波を負荷したシリコン内部に存在することが確認できた。そして今回シリコン高圧相が検出された際の入射角は 5.0 deg にしており、それに対する X 線の侵入深さは 15.42 μm であるため、それよりも浅い領域にシリコン高圧相が存在している。この深さ領域では試料表層で駆動された圧力が三次元的に拡散して伝播する。

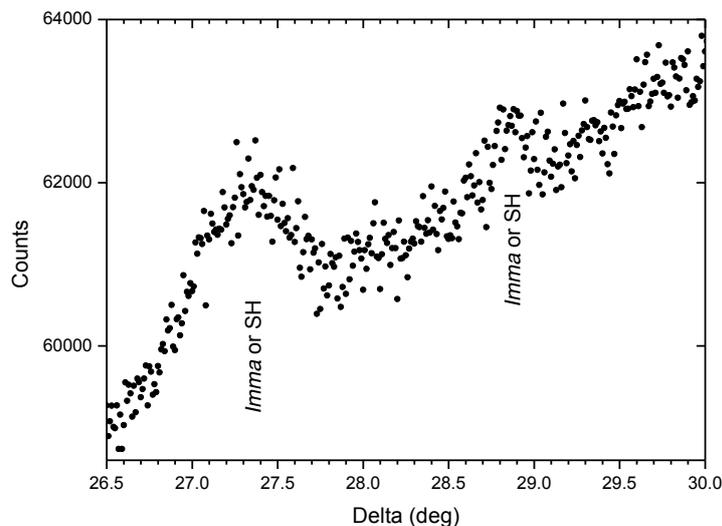


Fig. 3 XRD pattern. Incident angle: 5.0 deg. X-ray irradiation time: 50 s/step.

従来用いられてきた数々の衝撃圧縮実験では衝撃波が平面状に伝播する形態であるが、それに対して三次元拡散の場合はピーク圧力からの圧力減衰速度がより大きくなる。このように圧力減衰速度を大きくするには局所的に衝撃波を負荷させる必要があるが、この点においてフェムト秒レーザーは、従来の物質を高速衝突させることにより発生させる衝撃圧縮法にない特徴を有していると言える。さらにフェムト秒レーザー駆動衝撃波で平面衝撃波を駆動した際にも、従来の衝撃圧縮よりも圧力の減衰速度が大きいという報告もなされている³⁾。これらの効果として圧力の持続時間が短いために、生成した高圧相から常圧下で安定となる構造に相転移する際の核成長が十分に起こりきらずに、ナノサイズの結晶粒として散在することにより、全ての領域で相転移が完了しきろうとした直前の段階で残ったシリコン高圧相の膨張を伴う相転移を、周辺のナノサイズのダイヤモンド構造の粒子が膨張変形の伝播を阻害することにより、非平衡の高圧相な凍結が達成されるのではないかと考えられる。

そして凍結された高圧相が存在する状態を、衝撃圧縮下で温度上昇によって熱膨張した結晶構造⁴⁾と、室温での静水圧縮下のシリコン²⁾の比較を通じて考察を行った。ここでは高圧下で安定な圧力領域が広く、凍結されうる状態で格子の圧縮率に幅のある単純六方晶型の構造について考察する。単純六方構造の安定な圧力領域のおよその下端である 15 GPa の格子のサイズを両圧縮法で比較すると、シリコン高圧相の面間隔は衝撃圧縮下では静水圧縮下の 1.088 倍になっていることがわかった。そして単純六方構造が安定に存在する圧力領域の範囲である 30 GPa の衝撃圧縮下では 15 GPa の静水圧縮下の 1.002 倍となっていることがわかった。このように衝撃圧縮の際の熱膨張により、単純六方構造は 15 GPa と 30 GPa の間で 10 %近い膨張率の違いが存在している。しかしながら、今回の測定やこれまでの測定で得られた回折波は、いずれもブロードな回折波としては検出されていないことから、シリコン高圧相はほぼ単一の状態で存在していると考えられる。その状態は静水圧縮下での格子のサイズと一致していることから、衝撃圧縮による熱膨張を含んでおらず、衝撃によって発生した熱は圧力とともに解放され、今回の実験で確認されたシリコン高圧相も熱的に平衡状態で凍結が達成されていると考えられる。

4. 結言

試料表層からの深さに対するダイヤモンド構造の残留歪みを測定したところ、レーザー自体の熱影響層を除いて、表層ほど残留歪みが大きくなっていったことから、今回の実験で駆動された衝撃波は三次元的に拡散して伝播していることがわかり、各箇所でのピーク圧力からの圧力減衰速度は、通常の平面衝撃波と比較して非常に大きくなることが確認された。またシリコン高圧相が存在することも確認できた。そして圧力の減衰速度が大きいという効果によって、常圧下で安定なダイヤモンド構造への核成長が十分に起こらずにナノサイズで散在したダイヤモンド構造が、相転移過程で最後に残った高圧相の膨張を伴う相転移による変形を阻害することにより、非平衡相の凍結が達成されるのではないかと考え

られる。また凍結された構造は、衝撃圧縮によって発生した熱影響は残らずに、熱的に平衡な状態で存在していると考えられる。

参考文献

- 1) S. Minomura and H. G. Drickamer, J. Phys. Chem. Solids **23**, 451 (1962).
- 2) M. I. McMahon and R. J. Nelmes, Phys. Rev. B **47**, 8337 (1993).
- 3) D. S. Moore, S. D. McGrane, and D. J. Funk, Chapter 2 *Ultrashort Laser Shock Dynamics* in *Shock Wave Science and Technology Reference Library, Vol. 2* (Springer, Berlin, 2007).
- 4) T. Goto, T. Sato, and Y. Syono, Jpn. J. Appl. Phys. **21**, L369 (1982).